ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

143. BAND, 5./6. HEFT

MIT 5 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

W. A. Roth und *C. Eymann*, Beiträge zur calorimetrischen Methodik und der Frage der Allotropie an der Hand von Lösungswärmen des Kaliumnitrats und -chlorids. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 29) 321

Heinrich Goldschmidt und *Edith Overwien*, Reaktionskinetische und kryoskopische Bestimmung von Gleichgewichten in *p*-Toluidinlösung. Ein Beitrag zur Kenntnis der Aminolyse. (Eingegangen am 18. 7. 29) 354

Carl Wagner, Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen in Mehrstoffsystemen. (Eingegangen am 26. 7. 29) 389

E. H. Riesenfeld und *E. Waßmuth*, Der Einfluss indifferenter Gase auf den thermischen Ozonzerfall. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 24. 7. 29) 397

Tsunesaburo Asada und *Kurt Quasebarth*, Über die Entgoldung von Kathodenmetall bei der Glimmentladung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 7. 29) 435

Robert Schnurmann, Die Grösse von Gasblasen in Flüssigkeiten. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 29) 456

Büchersehau.

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II: Physikalische Methoden. Teil 2, Heft 7 (Lieferung 258) 475

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II: Physikalische Methoden. Teil 2, Heft 9 (Lieferung 283) 476

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II: Physikalische Methoden. Teil 2, Heft 10 (Lieferung 284) 476

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

P. Walden und *E. J. Birr*, Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 9. 1929.)

J. Eisenbrand, Über eine Deutung der Elektrokapillarkurven von Thalliumamalgamen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 9. 1929.)

J. Eisenbrand, Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten fluoreszierender Stoffe durch quantitative Fluoreszenzmessungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 9. 1929.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf **einseitig** beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen** Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. **Sämtliche** Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. **Tafeln** auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Beiträge zur calorimetrischen Methodik und der Frage der Allotropie an der Hand von Lösungswärmen des Kaliumnitrats und -chlorids.

Von

W. A. Roth und C. Eymann.

(Eingegangen am 25. 7. 29.)

(Mit 1 Figur im Text.)

W. A. Roth und F. Müller (siehe diese Zeitschrift Cohen-Festband 1927) fanden für die Lösungswärme von $KNO_3 \cdot 460 H_2O$ bei $20 \cdot 5°$ $-8 \cdot 367$ kcal/Mol. Eine Durchsicht der Literatur ergibt, dass die Daten für die Lösungswärme beträchtlich voneinander abweichen, obwohl vielfach die relative Genauigkeit der einzelnen Messungen gut ist. Derartige Differenzen können einerseits ihre Erklärung in der Ungenauigkeit des angewandten calorimetrischen Verfahrens finden, anderseits aber auch in der Polymorphie der untersuchten Substanzen ihre Ursache haben. Um diese Tatsachen aufzuklären, ist in folgender Arbeit an Hand der Lösungswärme von Kaliumnitrat zunächst der Einfluss der Metastabilität auf die Genauigkeit der Resultate untersucht. Sodann ist eingehend die Methode der Calorimetrie mit Hilfe der Lösungswärmen von KNO_3 und KCl erprobt.

A. Untersuchungen über die Polymorphie des Kaliumnitrates.

Da beim KNO_3 schon lange zwei Modifikationen bekannt sind, die bei etwa 127° C miteinander im Gleichgewicht stehen, lag es auf der Hand, die ziemlich grossen Abweichungen der Werte für die Lösungswärme auf Polymorphie zurückzuführen[1]). Die zunächst unternommenen Versuche bewegten sich in diesem Rahmen. Schon früher waren die ersten Ergebnisse dieser Art von W. A. Roth[2]) kurz mitgeteilt. Es zeigte sich, dass die in der angeführten Arbeit angegebenen Lösungswärmen infolge eingeschlichener Fehler bei der Wasserwertbestimmung negativ zu gross gefunden waren. Das für vorliegende Versuche gebrauchte Unterwassercalorimeter, das eine sehr gute relative Messgenauigkeit ermöglicht, wird im zweiten Teil der Arbeit beschrieben (siehe S. 341).

Verschieden vorbehandeltes KNO_3 wurde zunächst bei $21 \cdot 0°$ Ausgangstemperatur und einer Konzentration von 1 Mol Salz auf 350 Mole Wasser untersucht. Die Salzproben waren ganz reine Prä-

---

[1]) Neuerdings hat E. Cohen und Bredée eine dritte monotrope Modifikation des KNO_3 nachgewiesen (siehe Z. physikal. Chem. **140**, 391. 1929). [2]) W. A. Roth, Z. physikal. Chem. (Cohen-Festband) 1927.

parate von verschiedener Herkunft. Zur Sicherheit wurde öfter die Reinheit nachgeprüft.

Bei einem längere Zeit bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrockneten Kahlbaumschen Originalpräparate wurde gefunden: —8·469 kcal/Mol.

Ein anderes umkristallisiertes Kahlbaumsalz,. welches etwa 2 Stunden bei 110° (also nicht über den Umwandlungspunkt) getrocknet und dann vorsichtig gepulvert war, ergab in verschiedenen Räumen und nach monatelangen Pausen gemessen: —8·473, —8·473, —8·470, —8·471, —8·473, —8·477, —8·470, —8·468 kcal/Mol.

Eine genau so vorbehandelte Salzprobe der Firma E. de Haen ergab: —8·469, —8·470, —8·477 kcal/Mol.

Für eine andere Probe, die von den Höchster Farbwerken freundlicher Weise zur Verfügung gestellt war, und die bei 110° etwa 10 Stunden getrocknet war, ergab sich: —8·466, —8·463, —8·464 kcal/Mol.

Eine von Herrn Prof. Dr. Cohen, Utrecht, dem für sein Entgegenkommen nochmals herzlichst gedankt sei, zur Untersuchung ausgetauschte Probe, die auch nicht über den Umwandlungspunkt erhitzt worden war, liess folgende Werte finden:

—8·465, —8·467 kcal/Mol.

Die gleichen Werte wurden für ein umkristallisiertes und tagelang über dem Umwandlungspunkt bei 160° bis 180° getrocknetes Salz, das langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt war, gefunden:

—8·473, —8·473 (160°) und —8·469, —8·468 (170°) kcal/Mol.

Eine andere Probe von Kahlbaum wurde in heissem Wasser gelöst, und aus der gesättigten kalten Lösung durch Vermischen mit reinstem Methanol die Kristalle abgeschieden. Diese wurden bei 110° bis 160° 4 Stunden getrocknet und langsam erkalten gelassen. Die Lösungswärme war —8·472 kcal/Mol.

Das Mittel aus diesen 22 Versuchen ist —8·470 kcal/Mol. Mit einer Unsicherheit von 1 bis 2 cal. Dieser Wert wurde zunächst als die molekulare Lösungswärme, der bei 21·0° Ausgangstemperatur stabilen Modifikation zu KNO_3, 350 H_2O angesehen. Die absolute Genauigkeit dieser Zahl wird im zweiten Teil ergründet.

Um die Lösungswärme mit den in der Literatur vorkommenden, sowie mit dem anfangs erwähnten, von W. A. Roth und F. Müller bei anderen Temperaturen und Konzentrationen gefundenen Werte vergleichen zu können, wurde die Lösungswärme bei verschiedenen

Konzentrationen und Temperaturen gemessen. Zur Untersuchung diente das angeführte umkristallisierte Salz von Kahlbaum.

Lösungswärme von KNO_3.

Mole Wasser pro Mol Salz	Lösungswärme in kcal/Mol
a) bei 15·2° Ausgangstemperatur	
158	— 8·478
250	— 8·630
350	— 8·677
450	— 8·680
b) bei 21·0° Ausgangstemperatur	
195	— 8·350
250	— 8·403
300	— 8·455
350	— 8·470
450	— 8·504
550	— 8·505
630	— 8·506
c) bei 29·8° Ausgangstemperatur	
195	— 8·071
350	— 8·174
500	— 8·206
d) bei 50·8° Ausgangstemperatur[1]	
218	— 7·545
350	— 7·580

Wie sich aus den angeführten Zahlen ergibt, beträgt der Temperaturkoeffizient ungefähr 34 cal pro Grad. PICKERING[2]) fand dafür seiner Zeit 33 cal pro Grad. Für die Verdünnungswärme bei 20° von $KNO_3 \cdot 200\, H_2O$ bis $KNO_3 \cdot 400\, H_2O$ fanden TH. W. RICHARDS und A. W. ROWE[3]) —0·139 kcal. Aus vorstehenden Messungen ergeben sich in guter Übereinstimmung als Differenzen zweier integraler Lösungswärmen 8·526 bis 8·391 = 0·135 kcal/Mol. Die Abweichung der letzten Stelle liegt innerhalb unserer Fehlergrenzen.

Mit Hilfe dieser Daten kann man den von W. A. ROTH und F. MÜLLER gefundenen Wert mit den in dieser Arbeit erhaltenen Zahlen vergleichen. Dieselben arbeiteten in einem Silberbechercalorimeter nach derselben Methode und hätten also bei 21·0° Aus-

[1]) Die beiden letzten Bestimmungen wurden in einem von P. CHALL gebauten Calorimeter gemacht. Siehe Diss. Braunschweig 1927. [2]) PICKERING, J. Chem. Soc. London **51**, 290. 1887. [3]) TH. W. RICHARDS und A. W. ROWE, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 770. 1921.

gangstemperatur und 460 Molen Wasser einen Wert von —8·350 ± 0·013 kcal/Mol finden müssen. Unter diesen Umständen wurde aber hier der fast 2% höhere Wert von —8·504 kcal/Mol gefunden. Es liegt bei einer solchen Differenz die Annahme nahe, dass es sich um eine Zahl handelt, die einer metastabilen Modifikation zukommt. Es wurde daher versucht, diese andere Salzform zu erfassen. Schreckte man in einer gut verschlossenen Silberhülse das hoch erhitzte KNO_3 ab, so erhielt man tatsächlich andere, aber inkonstante Zahlen.

Bei 21·0° Ausgangstemperatur und bei einer Endlösung von $KNO_3 . 350\,H_2O$, wo früher —8·470 kcal/Mol gefunden wurden, ergaben sich folgende deutlich kleinere Lösungswärmen:

Ein lange auf 160° erhitztes Salz ergab bereits beim Abschrecken mit Eis —8·446 kcal/Mol. Als das umkristallisierte Salz geschmolzen und dann auf Eis gekühlt wurde, war die Lösungswärme noch etwas kleiner, nämlich —8·438 kcal/Mol, nahm aber im Laufe der Zeit deutlich zu: am nächsten Tage fand man —8·452 kcal/Mol, nach 8 Tagen —8·462 kcal/Mol. Beim Abschrecken auf —16° resultierte eine wesentlich kleinere Lösungswärme —8·391 kcal/Mol, die im Laufe eines halben Tages auf —8·403 kcal/Mol anstieg. Das Schmelzen geschah so vorsichtig, dass keine Spur Nitrit nachzuweisen war. Auch konnte nicht die geringste Menge Wasser, die sich eventuell beim Abschrecken in der Hülse kondensiert haben könnte, gefunden werden.

Abschrecken des Salzes mit fester Kohlensäure führte zu keinem besseren Resultate. Etwa 2 Stunden nach dem Temperatursturz fand man —8·408 kcal/Mol, 3 Stunden später war die Lösungswärme bereits wieder grösser, nämlich —8·418 kcal/Mol.

Dieses zeitliche Anwachsen der Lösungswärmen spricht dafür, dass ein Gemisch von einer stabilen und einer metastabilen Modifikation vorliegt, die sich mit grosser Geschwindigkeit umlagert. Um sich vor Kristallkeimen zu schützen, die eine solche Umlagerung verursachen können, wurden dieselben Versuche in einem anderen Raume des Institutes ausgeführt. Hierbei wurde Sorge getragen, dass durch keinerlei Umstände Kristallkeime in diesen Raum verschleppt wurden. Die Resultate blieben aber dennoch dieselben:

Für ein geschmolzenes, dann gepulvertes und mehrere Stunden bei 135° getrocknetes Salz, das im Exsiccator erkaltet war, fand man —8·448 kcal/Mol.

Ein umkristallisiertes Kahlbaumpräparat, welches geschmolzen auf —16° abgekühlt war, gab nach 3 Stunden —8·416 kcal/Mol.

Nach einem halben Tag fand man schon —8·457 kcal/Mol, einige Tage später dasselbe, nämlich —8·455 kcal/Mol. Bei noch mehreren anderen Messungen, die sich alle in diesem Rahmen hielten, fand man stets dieselben Erscheinungen.

Cohen und Kooy[1]) fanden beim KNO_3 ganz analoge Erscheinungen. Sie stellten auch eine sehr schnelle Stabilisierungsgeschwindigkeit fest. Dieselben weisen in ihrer Arbeit darauf hin, dass schon vor etwa 50 Jahren Person[2]) und später Berthelot[3]) in Übereinstimmung mit den beim KNO_3 gemachten Erfahrungen festgestellt haben, dass die Lösungswärmen von vielen Salzen weniger negativ sind, falls man das nach dem Schmelzen gekühlte Salz dem Versuch unterwirft. Berthelot studierte diese Erscheinungen an 14 sehr bekannten Salzen und stellte fest, dass die Lösungswärmen nach einigen Monaten wieder den ursprünglichen Wert annehmen.

Inzwischen sind nun von Cohen und Bredée[4]) (loc. cit.) die Dichten und Ausdehnungskoeffizienten des rhombischen α- und rhomboedrischen β-Kaliumnitrates bestimmt. Auf Grund derselben errechnen sie nach Clapeyron-Clausius eine Umwandlungswärme von 0·93 kcal/Mol. Früher hatten Bellati und Romanese[5]) dieselbe zu 1·19 kcal/Mol angegeben, während sich nach den Bridgmanschen Versuchen ein Wert von 1·16 kcal/Mol berechnet.

Die durch Abschrecken erhaltene, am wenigsten negative Lösungswärme war —8·391 kcal/Mol. Nimmt man als Umwandlungswärme den Cohenschen Wert von 0·93 kcal/Mol, so findet man, dass das abgeschreckte Salz nur 8·5% β-KNO_3 enthalten hat.

Roth und Müller hätten bei 21·0° und $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ etwa —8·318 kcal/Mol finden müssen. Dieser Wert differiert mit dem im Unterwassercalorimeter gefundenen von: —8·470 kcal/Mol um 0·152 kcal. Roth und Müller glaubten aus der tagelangen Konstanz ihrer Lösungswärme ihren Wert einer reinen metastabilen Modifikation zuschreiben zu müssen und geben als Umwandlungswärme von α-KNO_3 in β-KNO_3 0·15 kcal/Mol an. Auf Grund der inzwischen von Cohen und Bredée ermittelten etwa sechsmal so grossen Umwandlungswärme muss man jedoch annehmen, dass das untersuchte Material ein Gemisch von β- und α-KNO_3 gewesen ist,

[1]) Cohen und Kooy, Z. physikal. Chem. **139**, 336. 1928. [2]) Person, Ann. Chim. Phys. (3) **33**, 452. 1851. [3]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) **29**, 198, 231, 239, 295. 1883. [4]) Cohen und Bredée, Z. physikal. Chem. **140**, 391. 1929. [5]) Bellati und Romanese, Atti Ist. Ven. (6) **3**, 653. 1895.

welches nur etwa 16% der β-Form enthielt. Irgendwelche nur spurenhaften negativ katalytischen Beimengungen könnten der Grund der geringen Stabilisierungsgeschwindigkeit sein.

Zusammenstellung der Literaturwerte für die Lösungswärme von KNO_3 und Umrechnung auf unsere Versuchsbedingungen: $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21·00° C.

Thomsen findet bei 18° und 200 aq —8·520 kcal/Mol.

Derselbe zieht zur Wasserwertbestimmung nur das in der Lösung enthaltene Wasser heran. Diese Art der Rechnung macht allerdings beim KNO_3 nicht viel aus.

Rechnet man die spezifische Wärme der Lösung gleich der des Lösungswassers, so findet man bei 20·0° für

$KNO_3 \cdot 200\, H_2O$ 0·9717 (0·9695)
$KNO_3 \cdot 400\, H_2O$ 0·9852 (0·9842).

Die von Richards und Rowe (loc. cit.) direkt gefundenen Zahlen, die eingeklammert sind, stimmen ziemlich gut mit diesen Werten überein. Auch zeigen die später folgenden Messungen (siehe S. 335) dieselben Resultate. Dort wurde vor und nach der Auflösung des Kaliumnitrates das Calorimeter elektrisch geeicht. Zieht man von dem vorher durch elektrische Eichung gefundenen Wasserwert denjenigen des festen Salzes ab, so erhält man die gleiche Zahl wie nach der Auflösung, d. h. die spezifische Wärme der Lösung ist genau gleich derjenigen des in der Lösung enthaltenen Wassers. Dieser Umstand lässt das Kaliumnitrat auch als Standardsubstanz zum Eichen von Calorimetern sehr geeignet erscheinen.

Thomsen fand als spezifische Wärme von $KNO_3 \cdot 200$ aq bei 18° einen etwas tieferen Wert: 0·966. Rechnet man mit diesem Werte seine alten Daten um, so ergibt sich bei unseren Versuchsbedingungen eine Lösungswärme von **—8·473 kcal/Mol.** Die Unsicherheit dieser Zahl dürfte etwa $^1/_2$% betragen.

v. Stackelbergs[1]) Wert ist für $KNO_3 \cdot 250\, H_2O$ bei 15° —8·536 kcal/Mol und ergibt, auf unsere Versuchsdaten umgerechnet, **—8·400 kcal/Mol.** Die angewandte Methodik lässt Ungenauigkeiten über $^1/_2$% zu, so dass dieser Wert undiskutabel ist.

Pickering[2]) bestimmte bei 21° und 200 aq die Lösungswärme

---

1) v. Stackelberg, Z. physikal. Chem. **26**, 546. 1898. 2) Pickering, J. Chem. Soc. London **51**, 290. 1887.

zu —8·347 kcal. Bei unseren Bedingungen würde er gefunden haben: **—8·461 kcal/Mol.**

COHEN und KOOY rechneten PICKERINGS Wert, da dieser genau wie THOMSEN gerechnet hat, mit Hilfe der spezifischen Wärme von RICHARDS und ROWE und der neuesten Molekulargewichte um und finden bei 20° und 200 aq —8·355 kcal/Mol, was bei unseren Versuchsbedingungen **—8·437 kcal/Mol** ergeben würde.

A. COLSON[1]) fand bei 18·5° und 445 aq —8·724 kcal/Mol, bei derselben Temperatur und 220 aq —8·612 kcal/Mol. Seine Werte ergeben bei unseren Bedingungen —8·612 kcal/Mol und —8·619 kcal/Mol, im Mittel **—8·615 kcal/Mol.** Nähere Einzelheiten über das calorimetrische Verfahren sind nicht angegeben. Doch ist die Versuchstechnik als Fehlerquelle anzusehen.

S. F. HAIGH[2]) gibt für $KNO_3 \cdot 400\, H_2O$ bei 20° bis 22° einen Wert von —8·315 kcal/Mol an. Seine ungenauen Temperaturangaben ermöglichen keine genaue Berechnung. Nimmt man 21° an, so ergibt sich bei unserer Konzentration etwa

—8·335 ± 0·035 kcal/Mol.

J. HOLLUTA und H. WERNER[3]) finden für $KNO_3 \cdot 345\, H_2O$ bei 18·5° —8·665 kcal/Mol. Umgerechnet auf unsere Versuchsbedingungen, würden sich **—8·580 kcal/Mol** ergeben haben. Dieselben errechnen an einem Beispiel den Wasserwert ihrer Apparatur zu 434·95. Rechnet man nach der in vorliegender Arbeit benutzten Art (siehe Fussnote S. 333) die Korrektur der Temperaturdifferenz aus, so erhält man bei anderer Abstreichung der Hauptperiode den etwa 1% niedrigeren Wasserwert von 430·14 g. Ihr Wert liegt daher zu hoch.

BERTHELOTS Resultate: KNO_3 280 bis 560 H_2O bei 10° bis 15° —8·29 kcal/Mol sind zu ungenau definiert, um genaue Daten zu errechnen.

BÉRENGER-CALVET[4]) findet in einem Mikrocalorimeter und elektrischer Kompensation:

bei 12·75° für $KNO_3 \cdot 250\, H_2O$ —8·604 kcal/Mol (—8·406)
bei 14·85° für $KNO_3 \cdot 400\, H_2O$ —8·593 kcal/Mol (—8·362)
bei 16·00° für $KNO_3 \cdot 450\, H_2O$ —8·48 kcal/Mol (—8·346)

---

[1]) A. COLSON, C. r. **161**, 459. 1915. [2]) S. F. HAIGH, J. Amer. Chem. Soc. 34, 1197. 1912. [3]) J. HOLLUTA und H. WERNER, Z. physikal. Chem. **129**, 273. 1927. [4]) BÉRENGER-CALVET, J. chim. phys. **24**, 325. 1927.

Dieselbe rechnet mit einem Temperaturkoeffizienten von 42·9 cal/1° ihre Versuche auf 14·7° um. Eine Umrechnung mit dem Temperaturkoeffizienten 34 cal/1° auf 21·0° und 350 aq ergibt die hinter den Resultaten eingeklammerten Werte, deren Mittel **—8·37 kcal/Mol** ist. Die relative Genauigkeit der Messungen beträgt 0·3%. Die Unstimmigkeit der umgerechnten Werte zeigt schon Mängel der Methode an.

Die mit Herrn Prof. Dr. Cohen-Utrecht ausgetauschte Probe, für welche dieser in einem adiabatischen Kompensationscalorimeter bei 350 aq und 20·5° —8·426 kcal/Mol findet, ergibt, auf 21·0° Ausgangstemperatur umgerechnet, **—8·409 kcal/Mol.** Bei 20·0° und 200 aq gibt Cohen in der erwähnten Arbeit —8·336 kcal an. Diese Zahl ergibt, umgerechnet auf unsere Bedingungen, **—8·417 kcal/Mol.**

Zusammenstellung der umgerechneten Literaturwerte. Für die Lösungswärme $KNO_3 \cdot 350\ H_2O$ bei 21·0° Ausgangstemperatur.

Lösungswärme in kcal/Mol	Autoren
—8·473	Thomsen
—8·400	v. Stackelberg
—8·461	Pickering
—8·437	Pickerings Wert v. Cohen u. Kooy neu berechnet
—8·615	Colson
—8·335	Haigh
—8·580	Hollutta u. Werner
—8·37	Bérenger-Calvet
—8·409	Cohen u. Kooy
—8·417	Cohen u. Kooy
—8·318	Roth u. Müller
—8·470	Roth u. Eymann

Vgl. hierzu unsere Endwerte S. 351!

Die Durchsicht der in der Literatur vorliegenden Messungen zeigt, dass die vorliegenden Werte stark abweichen. Die höher liegenden Werte führen sich zweifelsohne auf Ungenauigkeiten der calorimetrischen Methoden zurück. Bei den weniger negativen Lösungswärmen lässt sich schwer beurteilen, ob die Differenzen auf dieser Ursache beruhen. Jedenfalls können hier instabile Gemische von Modifikationen dieselben verursacht haben, doch lässt sich in vielen Fällen nichts Bestimmtes aussagen, da fast überall genaue Angaben über die thermische Vorbehandlung der Salzproben fehlen. Nur Pickering und Cohen und Kooy, sowie Bérenger-Calvet geben

hierüber Näheres an. Doch ist bei letzterer die physikalische Reinheit nicht sichergestellt, da die Temperatur des zum Trocknen gebrauchten Trockenschrankes nicht bekannt ist. Die Abweichungen der COHENschen Zahlen von unseren im Unterwassercalorimeter nach der isothermen Methode gefundenen Zahlen sind nur auf Differenzen der Calorimetrie begründet. COHEN arbeitet im adiabatischen Calorimeter nach der elektrischen Kompensationsmethode. Zur Feststellung, ob eine Verschiedenheit der Resultate bei isothermer und adiabatischer Calorimetrie auftreten kann, wird im folgenden Teil der Arbeit die Methodik des Calorimetrierens an Hand der Lösungswärmen von KNO_3 und KCl geprüft.

B. Methodik der Calorimetrie von Lösungswärmen.

Die physikalische Seite der Calorimetrie ist früher von den Chemikern oft zu summarisch genommen worden. Dabei ist vielfach übersehen worden, dass jedes Calorimeter für sich ein Individuum darstellt. Die einzelnen Messungen weisen häufig eine erstaunlich gute relative Genauigkeit auf. In vielen Fällen, wo man die gesuchte Grösse als Differenz zweier Zahlen findet, genügen solche Messungen vollauf. Doch ist die Zahl absolut genauer Daten gering. Zeugen davon sind die vorstehend zusammengestellten Werte der Lösungswärmen von KNO_3. In den letzten 20 Jahren ist besonders von amerikanischer Seite die Methodik der Calorimetrie vom physikalischen Standpunkte aus erfolgreich bearbeitet. TH. W. RICHARDS und W. P. WHITE haben auf diesem Gebiete neue Verbesserungen vorgeschlagen und systematisch studiert. Letzterer hat als Physiker die mathematische Seite des Calorimeters durchgearbeitet und in dem jüngst erschienenen Buch „The modern calorimeter" zusammengefasst[1]).

Bei dem zunehmenden Interesse für thermische Messungen erschien es angebracht, die experimentelle Seite der Calorimetrie etwas näher der Untersuchung zu unterziehen. Die Anregung hierzu gaben die im vorstehenden Teile geschilderten Abweichungen der Lösungswärmen, die zum grössten Teile auf methodische Fehler des calorimetrischen Verfahrens zurückzuführen sind.

Zur Messung von Wärmetönungen dienen gewöhnlich drei Arten von Calorimetern:

[1]) The modern calorimeter von WALTER P. WHITE. Amer. Chem. Soc. Monograph Series. Chem. Catalog Co., New York 1928.

1. Isotherme Calorimeter, bei denen die Aussentemperatur konstant ist und der Wärmeaustausch berücksichtigt werden muss.

2. Adiabatische Calorimeter; bei ihnen folgt die Temperatur der Umgebung der im Calorimeter auftretenden.

3. Kompensationscalorimeter, in denen die im Calorimetergefäss vorgehende Wärmetönung durch Zu- oder Abführung bekannter Wärmemengen aufgehoben wird.

Messung der elektrisch zugeführten Wärmemengen.

Zur Bestimmung des Wasserwertes der beiden ersten Calorimeterarten, sowie zur Kompensation der negativen Auflösungsvorgänge wurden den Calorimetern auf elektrischem Wege eine genau bekannte Anzahl Calorien zugeführt. Dieselben wurden überwiegend als

$$Q = \frac{e^2 \cdot t}{W \cdot 4{\cdot}184}$$

gemessen. Bei einigen Versuchen wurden diese zur Kontrolle als

$$Q = \frac{i \cdot e \cdot t}{4{\cdot}184}$$

bestimmt. Die Resultate waren mit den nach der ersten Art gefundenen identisch. Zur Messung von i wurde die Spannung des über einem genau bekannten Widerstande abfallenden Stromes mittels des Kompensationsverfahrens bestimmt.

Die Messung der Zeit (t) des Aufheizens erfolgte mit einer sehr genauen Stoppuhr, die öfters durch Vergleich mit einer Normaluhr kontrolliert wurde. Die Unsicherheit der Zeitmessung betrug $^2/_{10}$ Sekunden, so dass bei durchschnittlichen Aufheizzeiten von 5 bis 6 Minuten dadurch ein Fehler von höchstens etwa 0·07% entstehen konnte.

Die Spannung (e) wurde an den aus den Calorimetern herausragenden Enden des Heizwiderstandes nach der Kompensationsmethode gemessen. Da nur der Spannungsabfall zwischen den ins Wasser einlaufenden Kupferdrähten für die Berechnung in Frage kommt, muss für den Spannungsabfall in der Zuleitung eine kleine Korrektur vorgenommen werden. Ist der gesamte Widerstand des Heizsystems W und der der Zuleitung bis zur Wasseroberfläche Z, die Spannung an den Enden des Heizkörpers e, so ergibt sich für die Wärmemenge folgende Berechnung:

$$Q = \frac{e^2 \cdot t}{W\left(\frac{W}{W-Z}\right) \cdot 4{\cdot}184}.$$

Als Korrektur geht somit der Faktor $\frac{W}{W-Z}$ als Divisor in Rechnung.

Den Heizstrom lieferte eine grosse Akkumulatorenbatterie. Zur Erzielung von Spannungskonstanz während des einzelnen Versuchs wurde der Heizstrom längere Zeit vor der Messung über einen parallel zum Heizwiderstand liegenden genau gleichen Ersatzwiderstand geschickt. Zu Beginn der Heizperiode wurde (gleichzeitig mit dem Einschalten der Stoppuhr) durch einen Wechselschalter der Strom auf den Heizkörper umgeschaltet.

Die Kompensation wurde mit einem von der Firma O. Wolff, Berlin, gelieferten Präzisionswiderstandskasten vorgenommen. Der Kasten enthielt eine Widerstandsserie von 0·1 bis 50000 Ohm. Die Richtigkeit des Stöpselrheostaten war früher im hiesigen Institut aufs genaueste untersucht und der Apparat als praktisch fehlerfrei befunden worden. Das gebrauchte Zeigerinstrument hatte eine Empfindlichkeit von $3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Als Gegenspannung diente ein Normalelement. Mehrere selbst hergestellte Westonelemente, die mit einem von der P. T. R. geeichten Element verglichen wurden, zeigten nach einigen Tagen die richtige Spannung an und erwiesen sich bei häufigem Nachprüfen als unverändert. Das verwandte Normalelement hatte bei Zimmertemperatur eine Spannung von 1·0188 Volt. Die Genauigkeit von e dürfte etwa 0·01 bis 0·02% betragen. Die Spannung wurde während des Versuchs alle $^1/_2$ Minuten gemessen und dann sachgemäss gemittelt.

Die Widerstandsmessungen wurden mit einem Spannungsteiler nach Wilsmore mit Hilfe der Wheatstoneschen Schaltung ausgeführt. Als Vergleichswiderstand diente ein von der P. T. R. geeichtes 10-Ohmstück. Als Nullinstrument wurde dasselbe Galvanometer gebraucht, wie bei der Messung von e. Durch Interpolation der Galvanometerausschläge war es möglich, den Widerstand auf Bruchteile von 0·01% zu messen. Als Widerstandsdraht diente Nickelindraht, wovon 1 m etwa 6 Ohm hatte, sein Temperaturkoeffizient war sehr klein und betrug +0·00012 Ohm pro Grad.

Da eine Genauigkeit von 0·01% in Anbetracht der sonstigen Ungenauigkeit der Gesamtmethode als völlig ausreichend erschien, wurde der Temperaturkoeffizient wegen der Kleinheit des Effektes

nicht berücksichtigt. Der Widerstand des Heizkörpers wurde sehr oft nachgemessen und stets als konstant befunden.

Der Heizkörper bestand aus einem Glasring, um den ein Nickelindraht gewickelt war. An die Enden des Widerstandsdrahtes wurden dicke Kupferdrähte gelötet. Die eintauchenden Drähte waren zur Isolierung mit einem Japanlacküberzug versehen. Zur Sicherheit gegen äussere Einflüsse war über der Lackschicht eine dünne Kupferlage galvanisch aufgetragen. Der Heizkörper war im Calorimeter so angeordnet, dass die Propellerflügel des Rührers direkt unter dem Heizring sich befanden (siehe Fig. S. 342)[1].

Temperaturmessung.

Das für die Temperaturmessung benutzte Beckmannthermometer war genau kalibriert. Die Kaliberfehler waren nur sehr gering. Zur Überwindung der Einstellträgheit des Fadens wurde das Thermometer während des Versuchs mit der Hand geklopft. Durch Benutzung einer Lupe konnte das von der Rückseite beleuchtete Thermometer auf 0·0005° abgelesen werden. Bei 1·5° Temperaturdifferenz würde sich also ein Ablesefehler ergeben können von 0·07%. Der Gradwert und die Fadenkorrektur wurde nicht berücksichtigt. Bei der Kompensationscalorimetrie spielen diese Vernachlässigungen keine Rolle. Bei den anderen Methoden fallen diese Grössen beim Eichen und der Bestimmung der Lösungswärmen aus der Rechnung heraus. Bei allen Versuchen ist stets auf demselben Skalengebiet gearbeitet worden.

Die Abkühlungskonstante des Thermometers wurde zu 0·144° ± 0·001° pro Grad und Sekunde ermittelt. Bei einer durchschnittlichen

[1]) Um festzustellen, ob vielleicht die Konstruktion des Heizkörpers irgendeinen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate hat, wurden verschiedene Widerstandsheizermodelle, mit dünnen und dicken Zuleitungsdrähten, in ein Calorimeter eingebaut und der Wasserwert des Systems mittels elektrischer Eichung bestimmt. Der mit den verschiedenen Heizkörpern gefundene Wasserwert war bei allen Versuchen gleich. Die Übereinstimmung zeigt, dass durch die Zuleitungsdrähte bei der elektrischen Aufheizung keine messbare Wärmeableitung erfolgt. Nur ein Heizermodell, bei dem die Heizwindungen in einer mit flüssigem Paraffin gefüllten Glashülle eingebaut waren, liess höhere Wasserwerte finden. Hier strahlte etwas Wärme durch das die Zuleitungsdrähte tragende dünne Glasrohr nach aussen. Dieser Heizkörper war ganz im Anfang unsrer Versuche gebraucht, dadurch sind die früher von W. A. Roth vorläufig mitgeteilten Ergebnisse der Versuche über die Allotropie, wie anfangs erwähnt war, gefälscht worden.

Calorimeterträgheit von 0·0001° pro Grad und Sekunde ergibt die Vernachlässigung dieser Grösse einen Fehler von 0·07%.

Eine Zusammenstellung der bei obigen Messungen maximal auftretenden Fehler gibt folgendes Bild:

Genauigkeit der Zeitmessung	0·07%
Quadratischer Fehler der Spannungsmessung	0·04%
Widerstandsgenauigkeit	0·01%
Thermometerablesungsfehler	0·07%
Verhältnis der Abkühlungskonstanten	0·07%

Der maximale Fehler einer Einzelmessung kann demnach etwa 0·26% betragen, falls alle Fehler, was sehr unwahrscheinlich ist, nach der gleichen Richtung gehen. Der Fehler einer Einzelmessung mag höchstens $^2/_3$ hiervon = 0·18% betragen.

1. Isotherme Kalorimetrie.

Diese gebräuchlichste Methode berechnet den Wärmeaustausch mit der Umgebung auf Grund längerer Temperaturbeobachtungen vor und nach dem Versuch. Die bekannten Rechnungsweisen stützen sich auf das NEWTONsche Abkühlungsgesetz und setzen voraus, dass die Umgebungstemperatur konstant ist. Exakte Korrektionsverfahren sind zunächst von REGNAULT und PFAUNDLER, später von verschiedenen anderen Autoren angegeben. Wir benutzen für unsere Messungen das von ROTH[1]) angegebene Verfahren, das ohne an Exaktheit zu verlieren, einfacher als die erst erwähnten ist.

Die Temperaturablesungen erfolgten alle 30 Sekunden. Ablesungen in Zwischenräumen von 15 Sekunden gaben bei unseren Messungen genau dieselben Resultate, erschweren die Messung also unnütz.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Calorimeterarten wurde besonderer Wert auf die spezifische Gangänderung gelegt, welches eine Apparatkonstante ist, die durch den Wärmeaustausch bedingt wird. Man versteht unter dieser Grösse die Änderung des Ganges pro 1° Temperaturdifferenz. In unserem Falle ist es also die Strahlungskonstante pro 1° und 30 Sekunden. Die spezifische Gangänderung muss bei einem guten Calorimeter innerhalb kleiner Grenzen bei

---

[1]) Siehe ABDERHALDEN, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2, S. 1645—1690.

schnell und langsam verlaufenden Wärmetönungen konstant sein. Je kleiner diese Grösse ist, um so geringer sind die Korrekturen für den Wärmeaustausch.

Metallbechercalorimeter.

Zunächst wurde bei einem Nickelbechercalorimeter durch Anwendung verschiedener Schutzmassregeln versucht, die spezifische Gangänderung möglichst zu verringern. Durch Verwendung von einem polierten Nickelgefäss und durch Umstellung des Gefässes mit ebenso gut polierten, ganz dünnen Nickelmänteln wurde der Strahlung und der Leitung durch Luft entgegengearbeitet. Die Dicke der isolierenden Luftschichten betrug 1 bis 1·5 cm. Um Leitung durch feste Körper zu vermeiden, wurde das Calorimetergefäss auf kleine Füsse aus Kork gestellt. Die Konvektion durch Luft wurde durch Bedecken der Zwischenräume mit einer dünnen Baumwollschicht aufgehoben. Ein gut passender Holzdeckel verschloss das Calorimeter.

Die Rührung erfolgte mit einem Propellerrührer aus Glas, der von einem guten Elektromotor mit sehr konstanter Umdrehungszahl angetrieben wurde. Ausser dem Thermometer tauchte in das Calorimetergefäss ein im Deckel fixiertes Reagenzrohr mit festem KNO_3, in dem sich ein Glasstab zum Durchschlagen befand, sowie der elektrische Heizkörper. Die bei allen nachfolgenden Versuchen gebrauchten Reagenzrohre waren in Form und Gewicht untereinander praktisch gleich. Differenzen des Wasserwertes, die sich aus dem Gewichtsunterschied berechnen lassen, betrugen höchstens 0·02%. Der additive Wasserwert des mit 224·35 g gefüllten Nickelbechers mit der eintauchenden Apparatur errechnet sich zu 237·7 g. Der genaue Wasserwert des zu untersuchenden Calorimeters wurde durch elektrische Eichung gefunden. Das zur Bestimmung der Lösungswärme bei allen nachfolgenden Versuchen gebrauchte KNO_3 war ein physikalisch und chemisch reines Kahlbaumpräparat. Vor und nach der Auflösung des KNO_3 wurde elektrisch geeicht. Zieht man von dem vorher durch elektrische Eichung gefundenen Wasserwert denjenigen des festen Salzes ab, so erhält man die gleiche Zahl wie nach der Auflösung. Zur Berechnung der Lösungswärme wurde stets mit dem Wasserwert der Endlösung gerechnet.

Es zeigt sich, dass durch Umgebung mit mehr als zwei Luftmänteln keine Besserung in der Genauigkeit der Bestimmung erzielt

Zusammenstellung der im Nickelbecher gefundenen Werte.
(Die zugehörige spezifische Gangänderung ist darunter eingeklammert.)
Mittel aus je drei Messungen.

Isolierung	Wasserwert vor der Auflösung (ber.)	Wasserwert nach der Auflösung	Lösungswärme von KNO_3 zu $KNO_3 \cdot 350\,H_2O$ bei 21·0°. Ausgangstemperatur in kcal/Mol
2 Luftmäntel . .	239·2 ± 0·15 (0·00200)	239·3 ± 0·5 (0·00241)	— 8·462 ± 0·006 kcal (0·00289)
3 Luftmäntel . .	239·8 ± 0·5 (0·00216)	239·6 ± 0·5 (0·00212)	— 8·503 ± 0·005 kcal (0·00268)
4 Luftmäntel . .	239·7 ± 0·15 (0·00230)	239·6 ± 0·6 (0·00215)	— 8·494 ± 0·018 kcal (0·00288)
2 Luftmäntel und 2 Wattemäntel	239·9 ± 0·3 (0·00220)	239·8 ± 0·2 (0·00264)	— 8·487 ± 0·006 kcal (0·00333)

Das Mittel aus allen Werten für die Lösungswärme: **— 8·489 ± 0·003 kcal.**

wird. Die unter sich besser übereinstimmenden elektrischen Eichwerte vor der Auflösung erklären sich dadurch, dass vor der Bestimmung das Calorimeter längere Zeit zum Ausgleichen sich selbst überlassen würde, während die Eichung nach der Auflösung direkt anschliessend gemacht wurde. Die spezifische Gangänderung ist bei der langsamen exothermen elektrischen Eichung um etwa 20% niedriger als bei der endothermen raschen Auflösung von KNO_3. Bei der Isolierung durch Watteschichten ist die Abweichung noch grösser.

Der Gang ist bei diesen Calorimetern sehr von der Zimmertemperatur abhängig, plötzliche Temperaturschwankungen ändern ihn merklich. Durch Umgebung des Calorimeters mit einem Wassermantel wird der Gang viel konstanter und die spezifische Gangänderung schwankt in viel kleineren Grenzen.

Um die Genauigkeit der elektrischen Eichung zu kontrollieren, wurde eine Mikrobombe, deren Wasserwert durch Verbrennung von Benzoe- und Salicylsäure genau bekannt war, elektrisch geeicht. Dieselbe ist mit einem Wasssermantel, zwei Luft- und einem Kieselgurmantel umgeben. Zwei Bakelitdeckel verschliessen sie nach oben.

Durch Verbrennung von Benzoesäure und Salicylsäure war ein Wasserwert von 593·2 ± 0·1 gefunden. Zieht man von dem elektrisch gefundenen Wasserwert den des Heizkörpers, der additiv berechnet

Elektrische Eichung der Mikrobombe.

Intervalle	Wasserwert	Spezifische Gangänderung
16	593·6	0·00295
15	594·1	0·00318
15	593·2	0·00284
17	594·6	0·00297
8	593·1	0·00317
9	593·9	0·00290
7	593·8	0·00293
8	594·3	0·00342

Mittel: **593·8 ± 0·2 cal$_{15}$** pro Grad des benutzten Thermometers.

ungefähr 0·9 ist, ab, so erhält man 592·9. Die Übereinstimmung des durch Verbrennung von Eichsubstanzen gefundenen Wasserwertes von 593·2 mit dem elektrisch gefundenen Wasserwert von 592·9 ist sehr gut und die Differenz fällt vollkommen in die Versuchsfehler. Bei beiden Versuchsreihen wurde selbstverständlich das gleiche Thermometer benutzt.

Weinholdbechercalorimeter.

Bei den bis jetzt angeführten Versuchen betrug die spezifische Gangänderung im Durchschnitt etwa 0·00260°. Um dieselbe noch zu verringern und somit die Korrektur für den Wärmeaustausch zu verkleinern, wurden Weinholdgefässe zur Untersuchung herangezogen. Dieselben werden in vielen Lehrbüchern als gute Calorimetergefässe angegeben.

Zunächst wurde ein mit 300·0 g Wasser gefüllter versilberter Weinholdbecher, der aussen mit einem Filzmantel umgeben war, untersucht. Derselbe war oben durch einen dicken, gut passenden Korken verschlossen. Die Rührung und die Anordnung des Heizkörpers sowie des Reagenzglases waren dieselben wie bei dem Nickelbechercalorimeter. Der additive Wasserwert ohne Berücksichtigung der Glaswandung war etwa 307·5 g.

Elektrische Eichung eines versilberten Weinholdbechers.

Erste Abstreichung				
Gang der Vorperiode	Intervalle	Gang der Nachperiode	Spezifische Gangänderung	Wasserwert
+ 0·00271	19	+ 0·00136	0·00085	324·17
+ 0·00227	19	+ 0·00119	0·00078	323·94
+ 0·00145	19	0·00000	0·00098	324·43
+ 0·00001	17	— 0·00148	0·00105	324·07
		Mittel:	(**0·00091**)	**324·15** ± 0·1

Zweite Abstreichung				
Gang der Vorperiode	Intervalle	Gang der Nachperiode	Spezifische Gangänderung	Wasserwert
+ 0·00271	30	+ 0·00184	0·00054	326·46
+ 0·00227	23	+ 0·00127	0·00072	324·62
+ 0·00145	26	+ 0·00046	0·00067	326·29
+ 0·00001	30	− 0·00091	0·00066	327·02
			Mittel: (0·00065)	326·1 ± 0·5

Wie man aus den vorstehenden Daten ersieht, ist der Wärmeaustausch nach Ablauf des thermischen Prozesses veränderlich. Es scheint, als ob nach Schluss der Heizperiode schwankende Wärmetönungen aus der Wand herauskommen. Nimmt man bei demselben Versuch zur Berechnung die Hauptperiode um einige Intervalle länger, so ergeben sich Werte, die um 0·6% von denen der ersten Abstreichung abweichen. Die spezifische Gangänderung wird bei späterem Abstreichen der Reaktionsperiode kleiner, die Wärmekapazität grösser.

Noch stärkere Abweichungen der Wasserwerte, die durch diese Schwankungen im Gang der Nachperiode hervorgerufen werden, zeigten sich bei der Eichung eines kleinen unversilberten Weinholdbechers mit zwei evakuierten Luftmänteln. Derselbe war aussen mit einem Filzmantel und von mehreren Papphüllen umgeben. Bei gleicher Anordnung der eintauchenden Apparatur, wie bei vorstehendem Versuch, betrug der additive Wasserwert bei einer Wassermenge von 160·0 g ohne den der schwer zu berechnenden Glaswandungen etwa 166·5 g. Die Abweichung der Wasserwerte beträgt hier 1·1%.

Elektrische Eichung eines kleinen Weinholdbechers mit zwei evakuierten Luftmänteln.

Erste Abstreichung				
Gang der Vorperiode	Intervalle	Gang der Nachperiode	Spezifische Gangänderung	Wasserwert
+ 0·00400	23	− 0·00130	0·00319	175·2
+ 0·00078	22	− 0·00470	0·00386	176·8
+ 0·00242	26	− 0·00125	0·00216	176·6
+ 0·00310	26	− 0·00230	0·00325	175·8
				Mittel: 176·1 ± 0·4
Eichung bei schnellerem Aufheizen				
+ 0·00290	15	− 0·00387	0·00351	176·0
+ 0·00023	14	− 0·00675	0·00358	176·1
			Mittel der 6 Versuche: (0·00325)	**176·1** ± 0·2

Gang der Vorperiode	Intervalle	Gang der Nachperiode	Spezifische Gangänderung	Wasserwert
Zweite Abstreichung				
+ 0·00400	30	— 0·00050	0·00271	176·8
+ 0·00078	29	— 0·00404	0·00346	178·0
+ 0·00242	35	— 0·0000	0·00143	179·5
+ 0·00310	34	— 0·00142	0·00274	178·0
				Mittel: 178·1 ± 0·6
Eichung bei schnellerem Aufheizen				
+ 0·00290	20	— 0·00252	0·00285	177·6
+ 0·50023	21	— 0·00483	0·00283	178·3
		Mittel der 6 Versuche:	(0·00267)	**178·0** ± 0·4

Die hier auftretende grosse spezifische Gangänderung zeigt, dass bei kleinen Weinholdbechern mit grosser Öffnung die Wärmeableitung durch die ins Calorimeterwasser tauchenden Zubehörteile relativ gross ist, so dass der Vorteil der Verringerung der Wärmeabstrahlung durch zwei Vakuummäntel sich kaum bemerkbar macht.

Calorimeter mit ungleichmässigem Wärmeaustausch.

Ähnliche Erscheinungen wie bei den Weinholdbechern zeigen sich auch bei ganz kleinen Metallcalorimetern mit Wasserwerten unter 100 g[1]). Bei grösseren Metallbechercalorimetern ist fast immer der Gang der Nachperiode regelmässig. Vereinzelt kann man aber auch hier einen Gang des Wärmeaustausches beobachten, der von dem gewöhnlichen abweicht. So wurde bei der elektrischen Eichung eines sehr grossen, von drei Luftmänteln und einem Wassermantel umgebenen Nickelcalorimeters (für die Bestimmung der Verbrennungswärme) eine solche Änderung im Gang der Nachperiode gefunden, so dass durch verschiedenes Abstreichen differierende Wasserwerte sich ergaben.

In dem unmittelbar um das Calorimetergefäss befindlichen Luftmantel konnte ein langsames Mitsteigen der Temperatur beobachtet werden. Nach etwa 50 Intervallen hatte sich die Gleichgewichtstemperatur zwischen dem Calorimeterbecher und der Umgebung noch nicht eingestellt. Dieses Nachhinken der Gleichgewichtstemperatur erklärt die Schwankungen im Gang der Nachperiode. Befindet man

[1]) Siehe W. Biron, Ann. Physik, Beibl. **34**, 698. 1910; ferner Diss. O. Schwartz, Braunschweig 1928, S. 15.

Elektrische Eichung eines grossen, von drei Luft- und einem Wassermantel umgebenen Metallbechercalorimeters (2310·4 g Wasser).

Erste Abstreichung			Zweite Abstreichung		
Intervalle	Spezifische Gangänderung	Wasserwert	Intervalle	Spezifische Gangänderung	Wasserwert
20	0·00192	2365·8	26	0·00137	2386·7
22	0·00122	2375·6	32	0·00069	2402·8
22	0·00156	2380·4	29	0·00109	2402·2
22	0·00138	2374·4	—	—	—
Mittel:	0·00152	2374·0 ± 3·0	Mittel:	0·00105	2397·2 ± 5·3

Differenz der Wasserwerte 1%.

sich am Ende der Aufheizung über der Umgebungstemperatur, so fällt der Gang anfangs stärker und wird infolge der langsam mitsteigenden Umhüllungstemperatur immer kleiner. Durch eine „zu gute Isolation“ wird die thermische Trägheit des Systems grösser, und es macht sich im Gang der Nachperiode ein ungleichmässiger Wärmeaustausch bemerkbar.

Die Verzögerung im Einstellen der Gleichgewichtstemperatur bei solchen „zu gut isolierten“ Gefässen macht sich auch durch eine Abweichung der spezifischen Gangänderung bei Messungen von thermischen Vorgängen mit zeitlich verschiedenen Temperaturverläufen bemerkbar. Bei dem früher angeführten Nickelbechercalorimeter war die spezifische Gangänderung bei dem rasch verlaufenden Prozesse der Auflösung von KNO_3 etwa 20% höher als bei der regelmässigen elektrischen Eichung. Die verschiedene spezifische Gangänderung muss aber die Richtigkeit der Messresultate fälschen. Bei den Weinholdbechern, wo durch gute Isolierung die thermische Trägheit sehr gross ist, machen sich diese Erscheinungen bedeutend mehr bemerkbar. Je tiefer der Flüssigkeitsspiegel im Gefäss liegt, um so stärker vermehrt sich das Nachhinken der Gleichgewichtstemperatur und damit die Unsicherheit der Bestimmung. White gibt bei einem bis 2 cm unter den Rand gefüllten Weinholdbecher für die Erreichung eines 90%igen Gleichgewichtes eine Dauer von 5 Minuten an, falls der obere Rand Umgebungstemperatur hat. Die sehr gute Isolierung der Vakuummäntel bewirkt zwar kleine, aber dafür bei verschiedenem Temperaturverlauf sehr stark abweichende spezifische Gangänderungen. Bei der elektrischen Eichung

des versilberten Weinholdbechers betrug diese etwa 0·00091, während bei der Lösungswärmebestimmung sich eine solche von etwa 0·00160 ergab.

Solche Gefässe mit ungleichmässigem Wärmeaustausch sind daher nur dort als Calorimeter anzuwenden, wo die zeitliche Temperaturänderung bei Eichung und Messung gleich ist. Misst man z. B. in dem versilberten Weinholdbecher, dessen Wasserwert bei 19 Intervallen 324·15 ± 0·15 beträgt, die Lösungswärme von KNO_3, so erhält man für $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21·0° einen Wert von — 8·532 kcal, der höher als die früher gefundenen Werte liegt. Für die Lösungswärme des S. 344 erwähnten KCl-Präparates fanden wir in diesem Calorimetergefäss: Lösungswärme zu $KCl \cdot 150\, H_2O$ bei 21·0° **— 4·376 ± 0·0015 kcal**/Mol. Die Dauer der Hauptperiode beträgt bei den letzten Versuchen 6 bis 9 Intervalle, ist also kürzer als bei der elektrischen Eichung.

Noch eindeutiger sieht man diese Erscheinungen an folgender Versuchsreihe. In einem Calorimeter, welches später bei den adiabatischen Versuchen gebraucht wurde, das aus einem Weinholdbecher mit wasserdicht schliessendem Messingdeckel, durch den in eingesetzten Röhren die Zubehörteile (Thermometer, Heizdrähte, Rührer und Glasstab zum Durchschlagen) führen, besteht, und das ganz unter Wasser eingetaucht wird, erhielt man für die Lösungswärme von KNO_3 zu $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21·0° folgende Resultate:

Spezifische Gangänderung bei der Eichung 0·00110.

Intervalle	Anzahl der Intervalle bis zur Erreichung der tiefsten Temperatur	Spezifische Gangänderung	Lösungswärme in kcal pro Mol
6	4	0·00130	— 8·465
6	5	0·00136	— 8·444
9	5	0·00115	— 8·444
8	6	0·00120	— 8·441
10	9	0·00129	— 8·416
34	30	0·00099	— 8·412

(Mittel: **— 8·437** ± 0·008)

Hier ist ganz deutlich die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von den zeitlichen Temperaturverläufen zu erkennen.

Weinholdbecher sind daher, wie die Beobachtungen zeigten, für relativ genaue Messungen von Lösungswärmen in der isothermen

Calorimetrie wenig brauchbar[1]). Die früher beschriebenen, nur durch Lufthüllen isolierten Nickelcalorimeter sind auch, wegen der bei Messung und Eichung abweichenden spezifischen Gangänderung, für diese Zwecke wenig geeignet. Will man solche Wärmetönungen messen, so muss man ein Calorimeter mit stets konstanten Gangänderungen gebrauchen. Es muss bei einem solchen nicht in erster Linie Wert auf gute Isolation gelegt werden, sondern auf Konstanz des Wärmeaustausches bei Eichung und Messung. Um dieses zu erreichen, wurde folgendes Unterwassercalorimeter angefertigt (siehe Figur).

Unterwassercalorimeter.

Das eigentliche Calorimeter bildet ein unten mit einer Bleiplatte beschwerter Messingzylinder, der durch einen mit Gummiring gedichtetem Deckel verschlossen wird. In demselben steht auf Korkfüssen der Calorimeterbecher aus Nickelblech. Er ist noch von einem zweiten dünnen Nickelblechmantel umgeben. Der Filzring *F* überdeckt die Zwischenräume. Der Deckel ist mit vier schornsteinähnlichen, kurzen Messingröhren *B*, *R*, *St*, *Z* versehen, durch welche die in das Calorimeterwasser eintauchende Einzelapparatur geführt wird. Durch *B* geht das Beckmannthermometer. *R* bildet die Führung für den gläsernen Propellerrührer. Etwa auftretende Reibungswärme wird an das umgebende Wasser sofort abgeleitet. *Z* ist ein sehr dünnes Röhrchen, durch das die Zuleitungsdrähte zu dem mit Japanlack isolierten, verkupferten Ringheizer führen. *St* nimmt den zum Durchschlagen des Reagensrohres gebrauchten Glasstab auf. Derselbe ist oben mit einem kurzen Stück Gummischlauch überzogen, so dass er nach dem Durchschlagen in seine alte Lage zurückschnellt. Die bei den Versuchen gebrauchten Reagensgläser wurden von einer durchbohrten Korkplatte, die in ein Messinggehäuse eingeschoben wird, festgehalten. Bei grossen Salzmengen wurden die Reagensröhren am Ende etwas aufgeblasen.

Das Calorimetergefäss steht auf vier kupfernen Trägern in einem 7 Liter Wasser fassenden Zinkzylinder. Zum Durchrühren desselben dient der Handrührer *A*. Die Führungsstangen *S* halten den Handrührer stets in derselben Lage. Das Ganze ist, durch eine 1 cm dicke Luftschicht getrennt, von einem grossen wassergefüllten Zinkmantel

[1]) Auch WHITE empfiehlt solche Gefässe wegen der geringen Wärmeabstrahlung nur bei empfindlichen Messungen, nicht aber dort, wo relativ genaue Werte gefordert werden.

umgeben. Durch die einführenden Röhren kann Wasser eingeleitet werden. Bei den im ersten Teil erwähnten Messungen unter Zimmertemperatur bei 15·2° wurde durch das äussere Gefäss Leitungswasser geleitet. Dieses schwankt selbst im Hochsommer innerhalb einiger

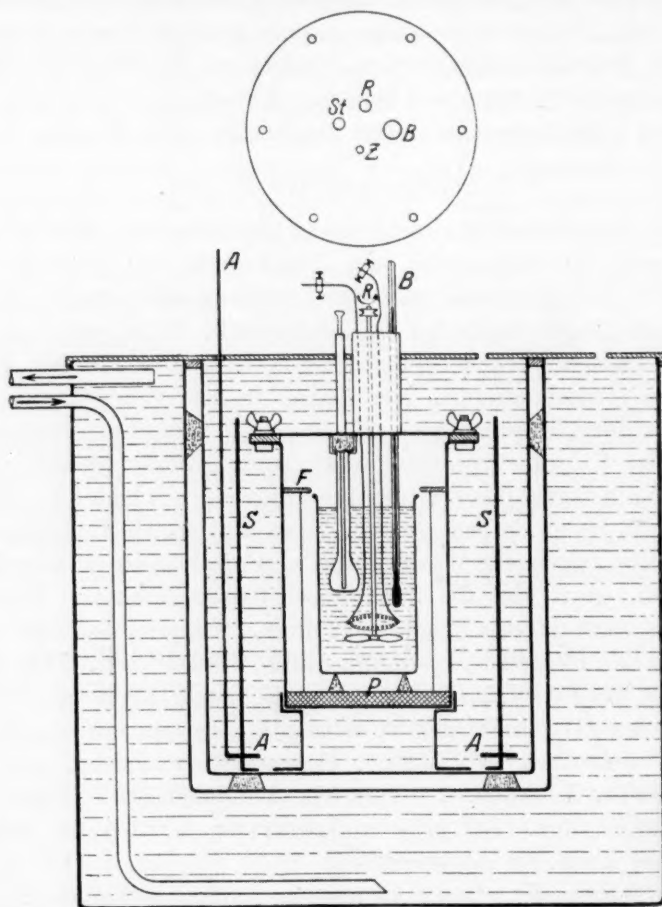


Fig. 1.

Stunden nur um wenige zehntel Grade. Während der Versuche besitzt die das Calorimetergefäss umgebende Wassermenge nach längerem Durchleiten stets konstante Temperatur. Über Zimmertemperatur bei 30° wurde mit diesem Calorimeter so gearbeitet, dass ein kleiner Bunsenbrenner unter den äusseren Zinkmantel gestellt wurde. Nach

Einregulierung der Flamme hat der äussere Wassermantel eine nur um zehntel Grade schwankende Temperatur. Der innere Wasserbehälter dagegen hält während der kurzen Versuchszeit von 15 bis 20 Minuten praktisch konstante Temperatur. Zudem würde eine gleichmässige Temperaturänderung, wie später gezeigt wird, nichts ausmachen. Als Calorimeterbecher dienten zwei verschieden grosse Nickelgefässe.

In diesem Unterwassercalorimeter wurden die im ersten Teil angegebenen Messungen ausgeführt. Die spezifischen Gangänderungen sind bei diesem Calorimeter bei dem Auflösungsvorgang und der elektrischen Eichung fast ganz gleich.

Als Beispiel der relativen Genauigkeit mögen hier die bei 28° bis 30° durch elektrische Eichung gefundenen Wasserwerte für den kleinen Nickelbecher mit 224·35 g Wasserfüllung angeführt werden. Bei 16 Intervallen der Heizdauer erhielt man 239·7; 239·9; 239·7; 239·8; im Mittel: **239·8 ± 0·05.** Ein späteres Abstreichen der Nachperiode liess stets denselben Wasserwert finden.

Ferner wurden in diesem Calorimeter die Lösungswärme von KCl zu $KCl \cdot 150\, H_2O$ bei 21·0° gemessen. Die hierzu gebrauchte Salzprobe war ein Kahlbaumpräparat pro analysi und bei 130° etwa 10 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dieses Salz erschien deswegen geeignet, da bei ihm nach neueren Forschungen keine Mischungen allotroper Modifikationen auftreten sollen[1]).

Um zu demonstrieren, ob eine gleichmässige Temperaturänderung des Umgebungswassers die Resultate ändert, wurde die Lösungswärme von KCl zunächst bei konstanter Umgebungstemperatur bestimmt. Sodann wurde die Temperatur der Wasserhülle gleichmässig verändert. Die Temperaturerniedrigung geschah durch langsamen Zufluss von kaltem Wasser, die Erhöhung durch einen elektrischen Tauchsieder.

Unter denselben Bedingungen wurde im selben Calorimeter mit kleinem Nickelbecher und kleinerem Wasserwert (230·8 ± 0·1) eine Lösungswärme von —4·337 ± 0·1 kcal gefunden.

Die Tabelle zeigt, dass regelmässige Temperaturänderungen der Umgebung keine abweichenden Resultate ergeben. Bei der Berechnung der Temperaturkorrektur fallen solche Änderungen genau wie die Rührwärme, falls diese konstant ist, aus der Rechnung heraus.

---

[1]) Vgl. Cohen und Kooy, loc. cit.

Bestimmung der Lösungswärme von KCl zu $KCl \cdot 150\, H_2O$ bei 21·0° Ausgangstemperatur. Wasserwert: 395·6 ± 0·2.

Temperatur der umgebenden Wasserhülle	Intervalle der Hauptperiode	Spezifische Gangänderung	Lösungswärme in kcal pro Mol	
war konstant	5	0·00282	— 4·339	— 4·338 ± 0·002
	6	0·00280	— 4·337	
	7	0·00300	— 4·331	
	7	0·00288	— 4·340	
	6	0·00315	— 4·344	
a) stieg während des Versuches regelmässig von Anfang der Vor- bis Ende der Nachperiode um 0·34°	5	0·00326	— 4·343	— 4·340 ± 0·005
b) fiel regelmässig von Anfang der Vorperiode bis Ende der Nachperiode um: 0·16°	7	0·00262	— 4·331	
0·50°	6	0·00220	— 4·346	
		Mittel:	— 4·339 ± 0·002	

Es blieb nun noch die Frage zu erörtern, ob in diesem Calorimeter sich auch wie bei den Weinholdbechern die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von den zeitlichen Temperaturverläufen der Reaktion bemerkbar macht. Zu diesem Zwecke wurde die Lösungswärme von KNO_3 unter den bekannten Bedingungen bei verschieden rascher Auflösung gemessen. Die Verkleinerung der Lösungsgeschwindigkeit wurde durch Zusammenpressen des Salzes zu kleinen Pastillen erzielt.

Lösungswärme von KNO_3 zu $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21·0° Ausgangstemperatur bei verschiedenen Auflösungszeiten.

Intervalle	Lösungswärme in kcal/Mol
5	— 8·466
7	— 8·464
7	— 8·463
13	— 8·460
17	— 8·460

Eine ganz kleine Änderung macht sich auch hier bemerkbar, doch spielt diese im Vergleich zu den Weinholdbechern keine Rolle.

Nach den angeführten Beobachtungen erweisen sich in der isothermen Calorimetrie für die Bestimmung von Wärmetönungen mit verschieden schnellen Temperaturverläufen bei Eichung und Messung nur solche Calorimeter geeignet, die bei beiden Bestimmungen dieselbe spezifische Gangänderung zeigen. Weinholdbecher sind, wie die systematischen Untersuchungen zeigen, für diese Zwecke als ungeeignete Calorimetergefässe anzusprechen. Mit Metallbechercalorimetern mit mehreren 1 bis 1·5 cm weiten Luftmänteln sind bessere Erfahrungen gemacht worden. Am brauchbarsten erwies sich das Unterwassercalorimeter, welches eine sehr gute relative Genauigkeit besitzt. Um die absolute Genauigkeit zu ergründen, wurde mit demselben Calorimeter nach der adiabatischen und Kompensationsmethode gearbeitet.

2. Adiabatische Calorimetrie.

Die adiabatische Methode, welche zuerst von Th. W. Richards eingehend erprobt ist, hält, um kleine Korrekturen für den Wärmeaustausch zu haben, die Temperatur der Umgebung des Calorimetergefässes stets auf gleicher Temperatur wie den Calorimeterbecher. Dieses Mitgehen der Temperatur wurde in unserem Falle durch Zuführung von kaltem und warmem Wasser sowie mittels eines elektrischen Widerstandsheizers bewirkt. Für unsere Versuche bedienten wir uns zunächst des vorhin beschriebenen Unterwassercalorimeters. Das Calorimetergefäss und die Anordnung der Zubehörteile blieb dieselbe, nur der Wasserbehälter, in den dieses Gefäss eintaucht, wurde etwas vergrössert. Ferner erhielt dieser zwei genau in der Mitte des Bodens endende Zuleitungsrohre für warmes und kaltes Wasser. Sodann stand in demselben ein grosser ringförmiger Tauchsieder. Für gute Durchrührung des Aussengefässes sorgte ein Handrührer. Mittels eines in 0·01° eingeteilten Beckmannthermometers konnte die Temperatur des Aussenbades mit der Temperatur des inneren Calorimetergefässes verglichen werden.

Die Steuerung der Temperatur in der äusseren Wasserhülle geschah durch einen zweiten Mitarbeiter von Hand.

Durch Zuleitung äquivalenter Strommengen war es bei der elektrischen Wärmekapazitätsbestimmung möglich, den Temperaturgang im Aussenbade bis auf weniger als 0·01° genau mit dem im Calorimetergefäss gleichzuhalten. Bei der schnellen Temperaturerniedrigung, wie sie bei der Messung der Lösungswärme von KNO_3 beobachtet

wird, liess sich allerdings die Adiabatik nicht so genau einhalten. Nach einiger Übung gelang es jedoch auch hier die Temperatur des Aussenbades der des inneren Calorimetergefässes fast ganz anzugleichen. Die innen und aussen in Abständen von 30 Sekunden während des Versuchs beobachteten Temperaturen wurden graphisch aufgetragen. Da man die spezifische Gangänderung dieses Calorimeters, die etwa 0·0030° pro 1° und 30 Sekunden beträgt, kennt, konnten die geringen Abweichungen rechnerisch erfasst und ausgeglichen werden.

Nach Einstellung gleicher Innen- und Aussentemperatur wurde vor Beginn des Versuchs aus den Beobachtungen des Ganges die Rührwärme gefunden, ebenso wurde diese hinterher gemessen. Die Übereinstimmung dieser beiden Gänge wies manchmal trotz ganz konstanter Rührgeschwindigkeit Unregelmässigkeiten auf. Diese sind wohl auf Verdunstung des Calorimeterwassers sowie auf Einwirkungen der Zimmertemperatur auf das Thermometer zurückzuführen.

Die Berechnung der Temperaturdifferenz geschah nach folgendem Schema[1]):

Anfangsgang während 11 Intervallen	— 0·0007°/$^{1}/_{2}$ Min.
Ausgangstemperatur	1·3770°
Endtemperatur nach 7 Intervallen	2·6525°
Endgang während 11 Intervallen	— 0·00023°/$^{1}/_{2}$ Min.
Korrektur für die Rührwärme (= mittlerer Gang aus Vor- und Nachperiode × Intervalle der Versuchsdauer)	+ 0·0010°
Temperaturkorrektur, bedingt durch Nichteinhalten der Adiabatik	— 0·0010°
Kaliberfehler	0·0000°
Wahre Temperaturdifferenz	1·2755°

Um den Wasserwert des adiabatischen Unterwassercalorimeters zu bestimmen, wurde es nach der isothermen und nach der adiabatischen Methode geeicht.

Als Mittel von fünf Versuchen ergab sich bei der isothermen Methode ein Wert von: 401·5 ± 0·2.

Nach der adiabatischen Methode erhielt man als Mittel aus 13 elektrischen Eichungen: 401·6 ± 0·3.

---

[1]) Das hierbei gebrauchte Beckmannthermometer hatte den Nullpunkt oben, daher treten die Rührwärmen usw. mit umgekehrten Vorzeichen auf.

Die Resultate sind, wie man sieht, identisch. Die Bestimmung der Lösungswärme von Kaliumnitrat ergibt nach beiden Methoden folgende Werte:

Für $KNO_3 \cdot 350\,H_2O$ bei 21·0° Ausgangstemperatur
nach der isothermen Methode . . . . —8·464 ± 0·001 kcal/Mol
nach der adiabatischen Methode . . . . . —8·421 ± 0·004 kcal/Mol

Zur Verkleinerung der Abstrahlungsverluste, die bei Nichteinhaltung der Adiabatik sich ergeben, wurde ein anderes ähnlich konstruiertes Calorimeter benutzt. Es gleicht dieses im Prinzip dem von Wüst und Lange angegebenen[1]).

Das Calorimetergefäss besteht aus einem Weinholdbecher. Auf diesen ist mit weissem Siegellack ein Messingring gekittet, der sechs Schrauben trägt. Der bei vorigen Versuchen gebrauchte Deckel des Unterwassercalorimeters passt auf diesen Ring. Die Abdichtung erfolgt durch eine Gummischeibe. Die Anordnung der am Deckel sich befindenden Apparatur blieb dieselbe. Ebenso war der äussere Wassermantel der gleiche wie der beim vorigen Calorimeter.

Der Weinholdbecher war aussen mit einem Messinggehäuse, das unten mit Blei beschwert war, umgeben, wodurch das Untertauchen bewirkt wurde.

Der nach isothermer und adiabatischer Methode gefundene Wasserwert betrug 392·7 ± 0·2 und 392·6 ± 0·25 g für das mit 374·5 g Lösung $KNO_3 \cdot 350\,H_2O$ beschickte Calorimeter.

Für die Lösungswärme waren nach der isothermen Methode die S. 341 angegebenen Werte von —8·465 bis —8·412 kcal/Mol gefunden. Dieselben waren abhängig von der Auflösungsgeschwindigkeit. Im Mittel betrugen sie —8·437 ± 0·008 kcal/Mol.

Nach der adiabatischen Methode fand man als Mittel aus vier Versuchen für die Lösungswärme von $KNO_2 \cdot 350$ aq bei 21·0° **— 8·416 ± 0·005 kcal/Mol.**

Auch hier liegt dieser Wert niedriger als der nach der isothermen Methode gefundene.

Um zu erproben, ob eine solche Differenz zwischen adiabatischer und isothermer Calorimetrie sich auch bei Reaktionen mit raschem Temperaturanstieg ergibt, wurde die Neutralisationswärme von Oxalsäure gemessen. Zu diesem Zwecke benutzten wir das adiabatische Unterwassercalorimeter mit dem Nickelbecher. In dem Nickel-

---

[1]) Wüst und Lange, Z. physikal. Chem. **116**, 170. 1925.

becher befanden sich 379·0 g 0·1050 norm. *NaOH*, die mit 10 cm³ Paraffinöl überschichtet war, um die Absorption von Kohlensäure aus der Luft und die damit verbundene Wärmetönung zu verhindern. Der durch elektrische Eichung gefundene Wasserwert dieses Systems nach der Neutralisation betrug 401·2 ± 0·3. Das verwandte Oxalsäurepräparat enthielt 26·7% Wasser. Die Neutralisation von kristalliner Säure mit *NaOH* ergab als Mittel aus je vier Versuchen bei 20·0°

nach der isothermen Methode . . . . . . + 19·668 ± 0·009 kcal/Mol

nach der adiabatischen Methode . . . . . + 19·663 ± 0·012 kcal/Mol

Für die Lösungswärme der festen Säure in Wasser (bis zur selben Konzentration wie bei der Neutralisation) fand man bei 20·0° — 8·443 ± 0·004 kcal. Die Neutralisationswärme, isotherm und adiabatisch gemessen, beträgt also: **+ 28·11 kcal/Mol.** Thomsen fand hierfür früher + 28·278 kcal/Mol.

Die letzten Versuche zeigen, dass bei Messungen positiver Wärmetönungen die Ergebnisse der adiabatischen und isothermen Calorimetrie gleich sind. Für negative Wärmereaktionen findet man nach der adiabatischen Methode bis zu $^1/_2$% niedrigere Werte.

Zur Erklärung dieser Unstimmigkeit lag die Annahme nahe, dass die Kondensationswärme der mit Wasserdampf gesättigten, im Calorimeter befindlichen Luft diese Verschiedenheit bewirken könnte. Doch ergibt die Berechnung, dass solche höchstens eine Differenz von 0·1% im ungünstigsten Falle ergeben kann. Vielmehr ist als Grund dieser Kalamität das verschiedene Verhalten der isothermen Calorimetrie bei Anstrahlung und Abstrahlung anzusehen. Zwischen der Umgebungstemperatur und der Temperatur im Calorimeterbecher stellt sich eine Gleichgewichtstemperatur ein. Die Gleichgewichtslage ist bei schnell und langsam verlaufenden, sowie bei positiv und negativ verlaufenden Wärmetönungen verschieden. Da bei Berechnung der Wärmekorrektur, die auf der Annahme einer konstanten Umgebungstemperatur beruht, angenommen wird, dass sich das Gleichgewicht sofort einstellt, schleichen sich Fehler ein. Man kann daher nach der isothermen Methode nur dann absolut genaue Zahlen erhalten, wenn bei Eichung und Messung derselbe Temperaturverlauf vorliegt.

Die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts ist abhängig von der Dicke der umgebenden Luftschicht. Wurde diese in dem Unterwassercalorimeter mit einem ganz dünnen Aluminiumfoliemantel unterteilt, so dass der Zwischenraum etwa 5 mm betrug, so ergaben

sich für die Lösungswärme von $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21·0° nach der isothermen Methode etwas niedrigere Werte: —8·458 ± 0·003 kcal/Mol.

ROTH, SCHWARTZ und BÜCHNER[1]) haben, um die Fehler, die durch das Nachhinken der Gleichgewichtslage entstehen, zu eliminieren, neuerdings bei kleinen Calorimetern folgenden Weg mit Erfolg eingeschlagen. Dieselben sorgen bei ihren Versuchen dafür, dass die Lufthülle dauernd konstant temperiert bleibt, indem durch eine lange, im äusseren Wassermantel des Calorimeters liegende Rohrschlange Luft direkt in den umgebenden Luftmantel geblasen wird und so am Calorimeterbecher vorbeistreicht.

Nach dieser Methode ergab sich, in zwei verschiedenen Calorimetern gemessen, ein Wert von —8·415 ± 0·003 kcal/Mol für KNO_3 unter den bekannten Bedingungen. Derselbe stimmt mit den nach der adiabatischen Methode gefundenen Resultaten auf $^1/_2{}^0/_{00}$ überein.

3. Kompensationsmethode.

Es blieb nun noch experimentell die Frage zu klären, ob beim Messen von Lösungswärmen die Ausgangstemperatur oder die Endtemperatur der Lösung anzugeben ist. Eine unscharfe Definition der Temperatur kann bei dem grossen Temperaturkoeffizienten für KNO_3 von 34 cal pro Grad Abweichungen von $^1/_2\%$ und darüber ergeben. Da bei der Kompensationsmethode die Temperaturdefinition eindeutig festliegt, wurde nach dieser Methode die Lösungswärme von KNO_3 und KCl bestimmt.

Wir arbeiteten adiabatisch in dem Unterwassercalorimeter. Die Berechnung der Versuche ist dieselbe wie bei der adiabatischen Calorimetrie, ist doch das Kompensationsverfahren nichts weiter als eine Zusammenlegung von Eichung und Messung. Die Temperaturverläufe wurden so gewählt, dass die Abweichungen gleichmässig oberhalb und unterhalb der Versuchstemperatur zu liegen kamen. Der Gang einer Bestimmung verlief so, dass man nach Bestimmung der Rührwärme den Heizstrom einschaltete, dann nach einigen Intervallen den Auflösungsprozess vornahm und den Heizstrom abstellte, sobald die Ausgangstemperatur wieder erreicht war. Hiernach wurde wieder die Rührwärme, die mit der zuerst gemessenen gleich war, bestimmt. Da der Wasserwert des Systems von den früheren Versuchen her bekannt war, war es möglich, bei nicht genauer Übereinstimmung

---

[1]) ROTH, SCHWARTZ und BÜCHNER, Ber. 61, 1544. 1928 und Z. physikal. Chem. 134, 465. 1928.

von End- und Ausgangstemperatur für die Temperaturdifferenz zu korrigieren. Die Versuche ergaben für die Lösungswärme $KNO_3 \cdot 350 H_2O$ bei 21·0° als Mittel aus sieben Bestimmungen: — 8·421 ± 0·005 kcal/Mol. Diese Zahl stimmt mit den adiabatisch bei einer Ausgangstemperatur von 21·0° gefundenen Daten gut überein, woraus sich ergibt, dass bei Lösungswärmen die Ausgangstemperatur anzugeben ist.

Ferner wurde nach dieser Methode die Lösungswärme von $KCl \cdot 150 H_2O$ bei 21·0° gemessen. Für diese waren früher nach der isothermen Methode im Unterwassercalorimeter — 4·338 kcal/Mol und im früher erwähnten Weinholdbecher — 4·367 kcal/Mol gefunden. Als Mittel aus vier Versuchen fanden wir mit Kompensation einen kleineren Wert von — 4·322 ± 0·005 kcal.

Die für dieses Salz in der Literatur vorliegenden Messungen haben Cohen und Kooy[1]) zusammengestellt. Ihre Zusammenstellung der Resultate für die Lösungswärme von $KCl \cdot 200 H_2O$ bei 20·0° möge hier folgen.

Lösungswärme in kcal	Autoren
— 4·287 und — 4·320	Thomsen
— 4·382	Pickering
— 4·428	Brönsted
— 4·323 }	Ernst Cohen, Heldermann und
— 4·340 }	Moesveld
— 4·430	Wüst, Lange und Dürr
— 4·373	Ernst Cohen und Kooy
— 4·387	Roth und Eymanm nach der isothermen Methode im Unterwassercalorimeter
— 4·416	Roth und Eymann nach der isothermen Methode im Weinholdbecher
— 4·371	Roth und Eymann nach der adiabatischen Kompensationsmethode

Die in vorliegender Arbeit gefundenen Werte für $KCl \cdot 150 H_2O$ bei 21·0° sind auf die vorstehenden Bedingungen mit Hilfe des von Brönsted, Richards und Rowe, Pickering, Cohen und Kooy gefundenen Temperaturkoeffizienten von 37 cal pro Grad, sowie der von Richards und Rowe bestimmten Verdünnungswärmen umgerechnet.

[1]) Cohen und Kooy, loc. cit.

Da beim KCl eine physikalische Verunreinigung für sehr unwahrscheinlich anzusehen ist, sind die Abweichungen der Literaturwerte auf Ungenauigkeiten des calorimetrischen Verfahrens zurückzuführen.

Der von PICKERING in einem Metallbechercalorimeter nach der isothermen Methode gefundene Wert stimmt mit dem im Unterwassercalorimeter ebenso bestimmten innerhalb der Versuchsfehler überein.

Ebenso geht der Wert von ERNST COHEN und KOOY, der mit Hilfe des adiabatischen Kompensationsverfahrens erhalten ist, mit unserem genau so gefundenen Wert gut zusammen.

Auffallend ist die Differenz unseres Wertes von den von WÜST und LANGE[1]) in jüngster Zeit nach dem adiabatischen Verfahren gefundenen Daten.

Zusammenstellung der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Werte für $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21·0°.

	kcal/Mol
a) Nach der isothermen Methode:	
im Nickelbechercalorimeter ohne Wassermantel	− 8·489 ± 0·003
im Weinholdbechercalorimeter	− 8·352 ± 0·002
im versilberten Weinholdbecher unter Wasser. .	− 8·437 ± 0·008
im Unterwassercalorimeter.	− 8·470 ± 0·002
im adiabatischen Unterwassercalorimeter.	− 8·464 ± 0·001
b) Nach der verbesserten Methode von ROTH, SCHWARTZ und BÜCHNER.	**− 8·415 ± 0·003**
c) nach der adiabatischen Methode:	
im Unterwassercalorimeter mit Nickelbecher . .	**− 8·421 ± 0·004**
im Unterwassercalorimeter mit Weinholdbecher	**− 8·416 ± 0·005**
d) Nach der elektrischen adiabatischen Kompensationsmethode	**− 8·421 ± 0·005**

Die nach den drei zuletzt angeführten Verfahren gefundenen Daten stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein. Der Mittelwert hieraus: **− 8·418 kcal/Mol** wird als richtige Grösse der molekularen Lösungswärme von $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21·0° angesehen. Die Genauigkeit beträgt etwa 0·1%.

Bei der isothermen Methode sind die Werte untereinander je nach dem Calorimetertyp bei teilweise guter relativer Genauigkeit verschieden und weichen von den absoluten Werten ab. Die im ersten

[1]) WÜST und LANGE, Z. physikal. Chem. **116**, 161. 1925.

Teile der Arbeit im Unterwassercalorimeter gefundenen Daten liegen etwa $^{1}/_{2}\%$ negativ zu hoch.

Von den Literaturwerten sind daher auch nur die nach der adiabatischen Methode gefundenen Zahlen zu vergleichen. Danach fanden für unsere bekannten Versuchsbedingungen (siehe S. 328):

—8·409 und —8·417 kcal/Mol . . . . . . E. Cohen und Kooy
—8·37 kcal/Mol . . . . Bérenger-Calvet
—8·418 kcal/Mol . . . . Roth und Eymann

Mit unseren zuletzt angeführten Zahlen gehen die von Cohen und Kooy gefundenen Daten gut überein. Letztere reduzieren ihre Wägungen auf den luftleeren Raum, rechnet man ihre Zahlen mit den Luftgewichten um, so erhält man: —8·413 und —8·421 kcal, also noch besser mit unseren Ergebnissen harmonierende Resultate.

Die Werte von Bérenger-Calvet sind schon früher (S. 328) kritisiert. Hier scheinen Mängel der Methode vorzuliegen. Die Forscherin arbeitete mit sehr kleinen Dimensionen. Die gebrauchte Wassermenge betrug nur 5 bis 10 cm³. In diesem Falle können kleine systematische Fehler die Resultate erheblich fälschen.

Zusammenfassung.

Vorstehende Versuche zeigten, dass die Unstimmigkeit der in der Literatur vorkommenden Lösungswärmen für KNO_3 und KCl wohl zum grössten Teile auf Fehler des calorimetrischen Verfahrens beruhen. Allotropie ist nur im geringeren Masse als Ursache anzusehen. Durch Abschrecken des hocherhitzten Salzes wurde versucht, die metastabile Salzform von KNO_3 mit der negativ kleineren Lösungswärme zu erhalten. Infolge der sehr grossen Stabilisierungsgeschwindigkeit gelang es aber nie, die reine metastabile Salzform zu erfassen Es konnten nur Gemische von der stabilen und metastabilen Modifikation erhalten werden.

Die Arbeit ist ein Beweis, dass viele unserer thermochemischen Konstanten für feste Stoffe noch ungenau sind. Bei Messungen von negativen Lösuugswärmen führt die gewöhnliche Art der Calorimetrie leicht zu Unsicherheiten. Diese Methode ist nur dort zu gebrauchen, wo der Verlauf der Wärmetönung bei Eichung und Messung derselbe ist.

Ist dieser verschieden, so geben Weinholdbecher nach dieser Methode relativ ungenaue Werte. Metallbechercalorimeter hingegen lassen relativ gut übereinstimmende Zahlen finden, doch ist die ab-

solute Genauigkeit auch hier nicht zufriedenstellend. Das adiabatische Verfahren hat bei solchen Messungen Vorzüge. Hier sind die Resultate nicht vom Calorimetertyp abhängig. Sehr geeignet ist die elektrische adiabatische Kompensationsmethode, weil die Temperaturmessung hier nur für eine kleine Korrekturgrösse in Betracht kommt. Allerdings ist die Apparatur und Bedienung zum Einhalten der Adiabatik komplizierter.

Die von Roth, Schwartz und Büchner angegebene verbesserte isotherme Methode ist in der Handhabung bedeutend einfacher als die adiabatische und gibt auch relativ und absolut gute Werte.

Für die molekulare Lösungswärme von $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei einer Ausgangstemperatur von 21·0° ergaben sich: —8·418 kcal/Mol.

Die molekulare Lösungswärme von $KCl \cdot 150\, H_2O$ bei 21·0° wurde zu —4·322 kcal/Mol gefunden.

Die Neutralisationswärme von 1 Mol Oxalsäure in 1170 H_2O ergab +28·11 kcal/Mol bei 20·0°.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Physikal.-Chem. Institut.

Reaktionskinetische und kryoskopische Bestimmung von Gleichgewichten in *p*-Toluidinlösung.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Aminolyse.

Von

Heinrich Goldschmidt und Edith Overwien.

Mitgeteilt von

Heinrich Goldschmidt.

(Eingegangen am 18. 7. 29.)

Die Umlagerungsgeschwindigkeit von *p*-Diazoamidotoluol in *p*-Toluidinlösung bei Anwendung verschiedener Säuren wird geprüft. Der Einfluss von Säure-Basemischungen auf die Umlagerungsgeschwindigkeit wird untersucht und daraus das Gleichgewicht Säure-Base-Salz in *p*-Toluidinlösung berechnet. Leitfähigkeitsmessungen von Säuren und Salzen in *p*-Toluidin wurden vorgenommen. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Säure-Basenmischungen werden durch kryoskopische Versuche geprüft.

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung meiner und meiner Schüler Untersuchungen von Prozessen in basischen Lösungsmitteln. Es handelte sich hauptsächlich um die Stärke von Säuren in diesen Lösungsmitteln, die sich in der katalytischen Wirkung zeigt, die sie auf Prozesse, wie Anilidbildung oder Umlagerung von Diazoamidoverbindungen ausüben, andererseits um die Stärke von Basen, die in anderen Basen gelöst, mit Säuren Salze bilden. Von den vielen Versuchen, die in meinem Laboratorium in den letzten Jahren ausgeführt wurden, seien hier die Versuche in geschmolzenem *p*-Toluidin als Lösungsmittel mitgeteilt. Dieses Lösungsmittel bot nämlich infolge des hohen Schmelzpunktes den Vorteil, dass die Gleichgewichtsverhältnisse nicht nur auf reaktionskinetischem Wege, sondern auch kryoskopisch untersucht werden konnten.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten werden durch Geschwindigkeitsmessungen der Umlagerung von *p*-Diazoamidotoluol in Fortsetzung einer früheren Arbeit von H. Goldschmidt und

Bakscht[1]) die Stärken von Säuren und Basen bestimmt. Im zweiten sind die Resultate von Leitfähigkeitsmessungen in *p*-Toluidin als Lösungsmittel mitgeteilt. Im dritten endlich folgen Versuche, die Gleichgewichte zwischen Säuren und Basen in geschmolzenem *p*-Toluidin durch Gefrierpunktmessungen zu finden. Die Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Frl. Sigrid Johnsen begonnen, der grösste Teil derselben ist aber von Frl. E. Overwien ausgeführt, deren Versuche hier mitgeteilt sind.

I. Reaktionskinetische Versuche.

Die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit geschah, wie in der Arbeit von Bakscht beschrieben ist. Je 25 g *p*-Toluidin wurden mit 2·8142 Diazoamidotoluol, 0·5 Grammoleküle auf 1000 g Toluidin, zusammengeschmolzen, die betreffende Säure, eventuell auch eine Base oder ein Salz, wurde zugesetzt. Nach passenden Zeiten wurden Proben in ein schwache Natronlauge enthaltendes gewogenes Kölbchen eingeführt und gewogen. Aus dem Gewicht konnte die Menge des darin enthaltenen Diazoamidokörpers bzw. dessen Umwandlungsprodukt berechnet werden. Die Probe wurde sodann in einem mit 12%iger Schwefelsäure gefüllten Kolben, der mit Zuleitungsrohr von einem Kohlensäureentwickler her und mit Rückflusskühler versehen war, gebracht. Vom oberen Ende des Kühlers führte ein Rohr in einen mit 40%iger Natronlauge gefüllten Stickstoffapparat nach Staedel. Wenn die Luft aus dem Apparat vertrieben war (die Kohlensäure war aus ausgekochtem Marmor und ausgekochter Salzsäure entwickelt, die Vertreibung der letzten Luftspuren im neugefüllten Kippapparat erfolgte mit Vorteil durch Evakuierung desselben), wurde gekocht und der entwickelte Stickstoff schliesslich in ein Eudiometerrohr übergeführt und in einem mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllten Zylinder stehend gemessen.

Das angewandte *p*-Toluidin war das reinste Kahlbaumpräparat. Es wurde vor dem Gebrauch durch Liegen über Ätzkali getrocknet. Aus demselben Präparat wurden die Toluidinsalze und das Diazoamidotoluol bereitet. Letzteres wurde aus Ligroin umkristallisiert und durch Schmelzpunkt und Analyse (Austreiben des Diazostickstoffs durch Kochen mit Schwefelsäure und Messen desselben) auf seine Reinheit geprüft. Die zur Anwendung kommenden Säuren und Basen waren ebenfalls Kahlbaumpräparate. Die Basen wurden mit

[1]) H. Goldschmidt und Bakscht, Ann. **351**, 108. 1907.

Ätzkali getrocknet und destilliert. Folgende Siedepunkte wurden beobachtet. Pyridin 115°, sym. Kollidin 168°, Aldehydkollidin 175° bis 177°, α-Picolin 129°. Das β-Picolin destillierte zwischen 137° und 143°, die Hauptfraktion 137° bis 139·5° wurde angewandt. Von sonstigen Basen kam noch (bei den Leitfähigkeiten und kryoskopischen Versuchen) Piperidin vom Sdp. 105° bis 107° zur Anwendung. Die mehrfach verwendeten Salze des Trimethylphenyliums wurden in bekannter Weise aus reinstem Dimethylanilin bereitet.

In den folgenden Tabellen über die bei 45° und mit 0·5 norm. Diazoamidotoluol ausgeführten Geschwindigkeitsversuche bedeutet t die Zeit in Stunden, % N der nach der Zeit t noch vorhandene Diazostickstoff (für die Zeit 0 12·44%), k die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnete Geschwindigkeitskonstante (G.K.). Um bei Zusatz einer fremden Base aus der G.K. die Menge des Katalysators zu finden, wurde bei den früheren Arbeiten über dieses Thema Proportionalität zwischen G.K. und Katalysator angenommen. Indessen zeigte es sich hier wie bei den von uns früher publizierten Versuchen in Anilinlösung, dass bei Anwendung organischer Säuren als Katalysator eine solche Proportionalität durchaus nicht existiert, sondern dass die G.K. schneller steigen, als dem Zuwachs am Katalysator entspricht. Wir bedienten uns darum einer Gleichung von der Form

$$k = A\xi + B\xi^2,$$

worin A und B empirisch gefunden wurden. Indessen zeigte es sich bei eingehenderem Studium der p-Toluidinversuche, dass auch bei Anwendung von Halogenwasserstoffen oder Salpetersäure die G.K. schneller stiegen, als die Katalysatorkonzentrationen, wenn auch nicht in so hohem Grade wie bei den organischen Säuren, und darum wurden bei Berechnung von ξ ähnliche Gleichungen angewandt. War ξ gefunden, so wurde die Gleichgewichtskonstante $\varkappa$ aus b der Konzentration des Katalysators und a der der Base nach der Gleichung

$$\varkappa = \frac{b - \xi}{\xi(a - b + \xi)}$$

berechnet, wenn $a > b$. Waren a und b gleich gross gewählt, so wurde die Gleichung

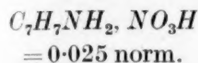
$$\varkappa = \frac{a - \xi}{\xi^2}$$

angewandt.

1. Versuche mit Salpetersäure.

$k = 0{\cdot}1347\ \xi + 0{\cdot}0246\ \xi^2$ (gerechnet zwischen 0·025 und 0·2).

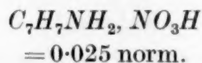
Tabelle 1.


$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·025 norm.

t	Proz. N	k
26·4	10·17	0·00331
54·85	8·23	0·00326
96·05	6·09	0·00315
142·7	4·34	0·00320
194·1	3·05	0·00314

k (Mittel) = 0·00319

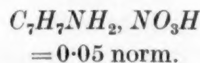
Tabelle 2.


$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·025 norm.

t	Proz. N	k
45·75	8·85	0·00322
72·3	7·33	0·00317
93·9	6·24	0·00319
143·7	4·45	0·00311
193·1	3·09	0·00313

k (Mittel) = 0·00316

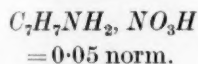
Tabelle 3.


$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·05 norm.

t	Proz. N	k
20·4	9·00	0·00688
27·4	8·13	0·00674
43·85	6·24	0·00682
68·7	4·19	0·00687
92·7	2·82	0·00695

k (Mittel) = 0·00685

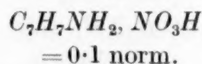
Tabelle 4.


$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·05 norm.

t	Proz. N	k
19·85	9·16	0·00668
23·4	8·54	0·00698
45·5	6·13	0·00674
92·3	2·94	0·00678
99·4	2·57	0·00687

k (Mittel) = 0·00681

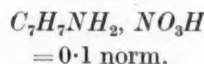
Tabelle 5.


$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
7·1	9·93	0·0138
22·3	6·24	0·0134
26·3	5·58	0·0132
46·9	2·95	0·0133
54·8	2·26	0·0135

k (Mittel) = 0·0134

Tabelle 6.


$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
6·0	10·60	(0·0116)
21·5	6·39	0·0134
25·6	5·82	0·0129
45·5	3·10	0·0132
50·0	2·78	0·0130

k (Mittel) = 0·0131

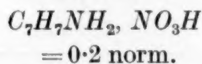
Tabelle 7.

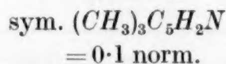
$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·2 norm.

t	Proz. N	k
4·1	9·43	0·0292
7·9	7·47	0·0280
25·2	2·54	0·0273
28·4	2·05	0·0278
31·7	1·68	0·0274

k (Mittel) = 0·279

Tabelle 8.

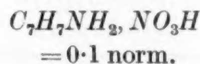

$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·2 norm.

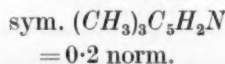

sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
47·7	6·72	0·00560
70·0	5·17	0·00544
94	3·43	0·00594
116·75	2·43	0·00608

$k = 0{\cdot}0577$, $\xi = 0{\cdot}0425$,
$\varkappa = 31{\cdot}8$

Tabelle 9.


$C_7H_7NH_2, NO_3H$
= 0·1 norm.


sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$
= 0·2 norm.

t	Proz. N	k
16·2	8·73	0·00948
23·3	7·55	0·00930
40·3	5·48	(0·00882)
47·1	4·60	0·00917
67·4	2·88	0·00940

$k = 0{\cdot}00934$, $\xi = 0{\cdot}066$,
$\varkappa = 30{\cdot}8$

2. Versuche mit Bromwasserstoff.

(*a*) $k = 0{\cdot}135\ \xi + 0{\cdot}592\ \xi^2$ (gerechnet zwischen 0·025 und 0·05).

(*b*) $k = 0{\cdot}1606\ \xi + 0{\cdot}084\ \xi^2$ (gerechnet zwischen 0·05 und 0·1)[1].

Tabelle 10.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·025 norm.

t	Proz. N	k
39·3	8·65	0·00401
66·9	6·75	0·00397
91·0	5·49	0·00390
113·4	4·54	0·00385
163·1	2·91	0·00386

k (Mittel) = 0·00392

Tabelle 11.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·025 norm.

t	Proz. N	k
45·35	8·35	0·00381
70·5	6·80	0·00372
117·75	4·76	0·00354
168·4	3·25	0·00345
190·0	2·67	0·00351

k (Mittel) = 0·00361

Tabelle 12.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·025 norm.

t	Proz. N	k
40·8	9·02	(0·00341)
65·6	7·11	0·00370
89·3	5·77	0·00373
113·35	4·59	0·00381
160·8	3·14	0·00371

k (Mittel) = 0·00374

Tabelle 13.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·025 norm.

t	Proz. N	k
42·3	8·72	0·00364
66·25	6·97	0·00379
90·6	5·60	0·00379
113·65	4·63	0·00377
134·2	2·57	0·00371

k (Mittel) = 0·00374

Tabelle 14.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·05 norm.

t	Proz. N	k
20·25	8·37	0·00848
67·7	3·52	0·00808
71·4	3·18	0·00829
75·25	2·95	0·00830
91·6	2·27	0·00806

k (Mittel) = 0·00824

Tabelle 15.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·05 norm.

t	Proz. N	k
15·8	9·21	0·00826
39·6	5·75	0·00846
43·5	5·68	(0·00782)
63·6	3·79	0·00811
88·3	2·41	0·00807

k (Mittel) = 0·00822

Tabelle 16.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·05 norm.

t	Proz. N	k
24·9	7·56	0·00846
48·3	4·91	0·00834
55·9	4·35	0·00815
72·1	3·19	0·00818
96·3	2·05	0·00812

k (Mittel) = 0·00825

Tabelle 17.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
8·0	8·77	(0·0189)
23·65	4·85	0·0173
26·6	4·36	0·0171
32·6	3·49	0·0169
47·7	1·91	0·0170

k (Mittel) = 0·0171

Tabelle 18.

$C_7H_7NH_2, HBr$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
7·85	9·17	0·0168
24·2	4·91	0·0166
28·05	4·16	0·0169
48·6	1·94	0·0166

k (Mittel) = 0·0167

---

[1]) Für HBr liess sich die Abhängigkeit von ξ von k nicht durch eine einzige Gleichung ausdrücken. Für Werte von k unter dem Wert für $a = 0{\cdot}05$ wurde die Gleichung (a) benutzt, für grössere k-Werte die Gleichung (b).

Tabelle 19.



$C_7H_7NH_2, HBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.



$C_6H_5(CH_3)_3NBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.

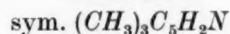
t	Proz. N	k
7·6	9·06	(0·0181)
25·3	4·64	0·0169
27·65	4·15	0·0172
31·7	3·54	0·0172
48·9	1·82	0·0170

k (Mittel) $= 0{\cdot}0171$

Tabelle 20.



$C_7H_7NH_2, HBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.

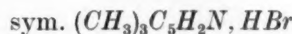


sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ $= 0{\cdot}1$ norm.

t	Proz. N	k
18·4	9·23	0·00704
42·0	6·34	0·00694
48·15	5·63	0·00713
66·0	4·34	0·00694
112·85	2·05	0·00693

$k = 0{\cdot}00700$, $\xi = 0{\cdot}0435$, $\varkappa = 29{\cdot}9$

Tabelle 21.



sym. $(CH_3)_3C_5H_2N, HBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.

t	Proz. N	k
21·5	8·62	0·00740
29·95	7·54	0·00724
46·4	5·83	0·00708
70·5	3·92	0·00711
94·9	2·65	0·00706

$k = 0{\cdot}00718$, $\xi = 0{\cdot}0445$, $\varkappa = 28{\cdot}0$

Tabelle 22.



$C_7H_7NH_2, HBr$ $= 0{\cdot}2$ norm.

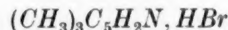


sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ $= 0{\cdot}2$ norm.

t	Proz. N	k
7·0	10·30	0·0117
23·5	6·73	0·0113
30·9	5·56	0·0113
47·9	3·75	0·0109
53·0	2·97	0·0117

$k = 0{\cdot}0114$, $\xi = 0{\cdot}0685$, $\varkappa = 29{\cdot}5$

Tabelle 23.



$(CH_3)_3C_5H_2N, HBr$ $= 0{\cdot}2$ norm.



sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ $= 0{\cdot}2$ norm.

t	Proz. N	k
7·9	10·12	0·0113
24·4	6·66	0·0111
32·5	5·37	0·0112
48·3	3·52	0·0113
55·7	2·94	0·0112

$k = 0{\cdot}0112$, $\xi = 0{\cdot}0659$, $\varkappa = 30{\cdot}9$

Tabelle 24.



$C_7H_7NH_2, HBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.



as. $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N_2$ $= 0{\cdot}1$ norm.

t	Proz. N	k
16·15	7·93	0·0121
23·6	6·23	0·0124
39·65	3·83	0·0129
43·7	3·40	0·0128
47·45	2·99	0·0130

$k = 0{\cdot}0126$, $\xi = 0{\cdot}0756$, $\varkappa = 4{\cdot}3$

Tabelle 25.



$C_7H_7NH_2, HBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.



as. $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$ $= 0{\cdot}2$ norm.

t	Proz. N	k
21·1	7·93	0·00925
27·8	6·67	0·00973
44·2	4·75	0·00944
52·3	4·03	0·00935
68·2	2·77	0·00954

$k = 0{\cdot}00946$, $\xi = 0{\cdot}0573$, $\varkappa = 4{\cdot}7$

Tabelle 26.



$C_7H_7NH_2, HBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.



β-$CH_3 . C_5H_4N$ $= 0{\cdot}1$ norm.

t	Proz. N	k
8·45	9·61	0·0132
24·5	5·84	0·0134
32·25	4·55	0·0135
48·75	2·75	0·0134
52·1	2·40	0·0137

$k = 0{\cdot}0134$, $\xi = 0{\cdot}0801$, $\varkappa = 3{\cdot}1$

Tabelle 27.



$C_7H_7NH_2, HBr$ $= 0{\cdot}1$ norm.

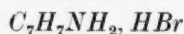
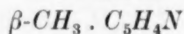


β-$CH_3 . C_5H_4N$ $= 0{\cdot}2$ norm.

t	Proz. N	k
24·75	6·65	0·0109
31·75	5·57	0·0110
48·25	3·64	0·0111
51·2	3·40	0·0110
72·1	1·98	0·0111

$k = 0{\cdot}0110$, $\xi = 0{\cdot}0663$, $\varkappa = 3{\cdot}1$

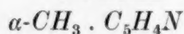
Tabelle 28.


$C_7H_7NH_2, HBr$
= 0·1 norm.

β-$CH_3 . C_5H_4N$
= 0·2 norm.

t	Proz. N	k
15·8	8·63	0·0100
23·3	6·93	0·0109
39·2	4·60	0·0110
43·1	4·06	0·0112
47·1	3·59	0·0114

$k = 0{\cdot}0109$, $\xi = 0{\cdot}0657$, $\varkappa = 3{\cdot}2$

Tabelle 29.


$C_7H_7NH_2, HBr$
= 0·1 norm.

α-$CH_3 . C_5H_4N$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
7·85	9·61	0·0143
24·55	5·64	0·0140
32·25	4·37	0·0141
48·4	2·60	0·0140
52·0	2·30	0·0141

$k = 0{\cdot}0141$, $\xi = 0{\cdot}0842$, $\varkappa = 2{\cdot}2$

Tabelle 30.

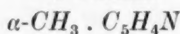

$C_7H_7NH_2, HBr$
= 0·1 norm.

α-$CH_3 . C_5H_4N$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
7·4	9·97	(0·0129)
24·0	5·94	0·0133
30·7	4·80	0·0134
47·6	2·73	0·0138
54·85	2·17	0·0138

$k = 0{\cdot}0136$, $\xi = 0{\cdot}0812$, $\varkappa = 2{\cdot}9$

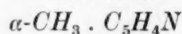
Tabelle 31.


$C_7H_7NH_2, HBr$
= 0·1 norm.

α-$CH_3 . C_5H_4N$
= 0·2 norm.

t	Proz N	k
27·05	5·78	0·0123
47·95	3·25	0·0122
50·95	2·92	0·0123
55·95	2·53	0·0123

$k = 0{\cdot}0123$, $\xi = 0{\cdot}0737$, $\varkappa = 2{\cdot}1$

Tabelle 32.


$C_7H_7NH_2, HBr$
= 0·1 norm.

α-$CH_3 . C_5H_4N$
= 0·2 norm.

t	Proz. N	k
7·6	10·16	0·0115
24·3	6·45	0·0117
32·2	5·14	0·0119
48·45	3·28	0·0119
51·5	3·04	0·0118

$k = 0{\cdot}0118$, $\xi = 0{\cdot}0708$, $\varkappa = 2{\cdot}4$

3. Versuche mit Chlorwasserstoff.

$k = 0{\cdot}0947\,\xi + 0{\cdot}1253\,\xi^2$ (gerechnet zwischen 0·025 und 0·1).

Tabelle 33.


$C_7H_7NH_2, HCl$
= 0·025 norm.

t	Proz. N	k
68·9	8·25	0·00258
95·6	7·29	0·00242
116·9	6·30	0·00247
140·75	5·75	0·00237
190·55	4·33	0·00240

k (Mittel) = 0·00245

Tabelle 34.


$C_7H_7NH_2, HCl$
= 0·025 norm.

t	Proz. N	k
42·4	9·66	0·00253
67·15	8·64	0·00235
112·8	6·73	0·00236
136·75	5·87	0·00238
187·3	4·59	0·00231

k (Mittel) = 0·00239

Tabelle 35.


$C_7H_7NH_2, HCl$
= 0·05 norm.

t	Proz. N	k
20.1	9·84	0·00506
28·9	8·79	0·00521
47·35	7·11	0·00513
69·5	5·56	0·00502
118·1	3·22	0·00496

k (Mittel) = 0·00508

Tabelle 36.

$C_7H_7NH_2, HCl$
$= 0{\cdot}05$ norm.

t	Proz. N	k
20·5	9·71	0·00524
23·35	9·29	0·00541
45·25	7·17	0·00528
92·65	4·11	0·00518
115·8	3·17	0·00512

k (Mittel) = 0.00524

Tabelle 37.

$C_7H_7NH_2, HCl$
$= 0{\cdot}1$ norm.

t	Proz. N	k
8·15	10·48	0·00915
24·25	6·93	0·01047
32·15	5·59	0·01080
48·85	3·75	0·01066
55·8	3·19	0·01058

k (Mittel) = 0·01062

Tabelle 38.

sym. $(CH_3)_3C_5H_2N, HCl$
$= 0{\cdot}1$ norm.

t	Proz. N	k
19·7	10·01	0·00480
43·6	7·62	0·00483
64·7	6·01	0·00487
89·25	4·59	0·00484
136·6	2·59	0·00498

$k = 0{\cdot}00486$, $\xi = 0{\cdot}0482$,
$\varkappa = 22{\cdot}3$

Tabelle 39.

sym. $(CH_3)_3C_5H_2N, HCl$
$= 0{\cdot}2$ norm.

t	Proz. N	k
21·5	8·59	0·00746
29·1	7·68	0·00719
46·2	5·46	0·00773
93·7	2·50	0·00742
102·15	2·16	0·00749

$k = 0{\cdot}00745$, $\xi = 0{\cdot}0718$,
$\varkappa = 24{\cdot}9$

Tabelle 40.

$C_7H_7NH_2, HCl$
$= 0{\cdot}1$ norm.
sym. $(CH_3)C_5H_2N$
$= 0{\cdot}2$ norm.

t	Proz. N	k
64·15	8·57	0·00251
111·8	6·55	0·00250
159·9	4·83	0·00256
184·9	4·22	0·00253
231·9	3·23	0·00252

$k = 0{\cdot}00252$, $\xi = 0{\cdot}0257$,
$\varkappa = 23{\cdot}0$

Tabelle 41.

$C_7H_7NH_2, HCl$
$= 0{\cdot}1$ norm.
$\alpha, \beta'(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$
$= 0{\cdot}1$ norm.

t	Proz. N	k
25·1	8·26	0·00708
48·0	5·48	0·00741
52·2	4·63	0·00822
72·0	3·57	0·00752
76·15	3·19	0·00775

$k = 0{\cdot}00759$, $\xi = 0{\cdot}0731$,
$\varkappa = 5{\cdot}0$

Tabelle 42.

$C_7H_7NH_2, HCl = 0{\cdot}1$ norm.
α, β'-$(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N = 0{\cdot}2$ norm.

t	Proz. N	k
25·1	8·93	0·00563
49·2	6·36	0·00586
73·2	4·51	0·00597
97·3	3·30	0·00589
120·2	2·18	(0·00626)

$k = 0{\cdot}00584$, $\xi = 0{\cdot}058$,
$\varkappa = 4{\cdot}6$

4. Versuche mit Pikrinsäure.

$k = 0{\cdot}1452\,\xi + 0{\cdot}8\,\xi^2$ (gerechnet zwischen 0·025 und 0·05).

Tabelle 43.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$
= 0·025 norm.

t	Proz. N	k
24·4	9·63	0·00453
48·9	7·91	0·00401
73·3	6·19	0·00413
97·15	4·92	0·00414
120·65	4·01	0·00407

k (Mittel) = 0·00413

Tabelle 44.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$
= 0·05 norm.

t	Proz. N	k
15·85	8·85	0·00930
23·4	7·41	0·00960
39·4	5·47	0·00903
47·6	4·55	0·00915
63·7	3·30	0·00925

k (Mittel) = 0·00926

Tabelle 45.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
7·45	7·96	0·0260
23·75	4·28	0·0195
26·25	3·62	0·0207
27·6	3·36	0·0206
31·45	2·33	0·0231

k (Mittel) = 0·0219

Tabelle 46[1]).
$C_6H_2(NO_2)_3OH$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
4·0	9·75	0·0263
8·0	7·45	0·0277
24·1	4·16	0·0197
28·1	3·47	0·0197
31·85	2·89	0·0198

k (Mittel) = 0·0226

Tabelle 47.
$C_6H_2(NO_3)_2OH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
46·55	5·30	0·00781
49·6	5·05	0·00788
70·1	3·53	0·00780
73·3	3·29	0·00788
94·2	2·39	0·00760

k = 0·00779, ξ 0·0433,
R = 30·2

Tabelle 48.
$C_6H_2(NO_3)_2OH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$
= 0·1 norm.

t	Proz. N	k
24·2	7·90	0·00813
48·45	5·23	0·00775
56·0	4·72	0·00751
72·4	3·59	0·00761
96·25	2·42	0·00738

k = 0·00768, ξ = 0·0428,
R = 31·2

Tabelle 49.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$
= 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$
= 0·2 norm.

t	Proz. N	k
68·0	6·56	(0·00426)
93·1	5·58	0·00373
116·75	4·70	0·00361
140·5	3·93	0·00355
164·4	3·17	0·00360

k = 0·00362, ξ = 0·0222,
$\varkappa$ = 28·7

Tabelle 50.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$
= 0·05 norm.
α, β'-$(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$
= 0·05 norm.

t	Proz. N	k
46·7	5·77	0·00743
54·3	4·98	0·00757
70·4	3·76	0·00756
78·1	3·55	0·00707
94·8	2·59	0·00733

k = 0·00739, ξ = 0·0415,
$\varkappa$ = 5·0

Tabelle 51.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$
= 0·05 norm.
β-$CH_3 . C_5H_4N$
= 0·05 norm.

t	Proz. N	k
19·75	8·53	0·00828
27·5	6·98	0·00910
43·7	5·57	0·00798
51·0	4·94	0·00786
67·8	3·24	0·00861

k = 0·00836, ξ = 0·04595,
$\varkappa$ = 1·7

[1]) Wie aus Tabelle 45 und 46 ersichtlich, zeigen die Versuche mit 0·1 norm. Pikrinsäure stark fallende Konstanten. Diese Reihen sind bei der Berechnung von ξ nicht mitgenommen. Das Reaktionsprodukt ist in guter Ausbeute das normale Amidoazotoluol.

5. Versuche mit Salicylsäure.

$k = 0{\cdot}0245\,\xi + 0{\cdot}074\,\xi^2$ (gerechnet zwischen 0·05 und 0·1).

Tabelle 52.
1,2-$C_6H_4(OH)COOH$ = 0·05 norm.

t	Proz. N	k
64·7	10·20	0·00133
139·2	7·86	0·00143
210·9	6·37	0·00137
281·0	4·72	0·00149
352·5	3·63	0·00152

k (Mittel) = 0·00142

Tabelle 53.
1,2-$C_6H_4(OH)COOH$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
66·65	7·76	0·00300
116·1	5·43	0·00310
140·1	4·18	0·00338
164·0	3·85	0·00310
185·1	2·96	0·00336

k (Mittel) = 0·00319

Tabelle 54.
1,2-$C_6H_4(OH)COOH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
66·95	10·08	0·00136
139·8	7·86	0·00142
185·1	6·75	0·00143
258·5	5·10	0·00146
328·2	3·58	(0·00164)

$k = 0{\cdot}00142$, $\xi = 0{\cdot}05$, $\varkappa = 20{\cdot}0$

Tabelle 55.
1, 2-$C_6H_4(OH)COOH$ = 0·2 norm.
sym. $(CH_3)_2C_5H_2N$ = 0·2 norm.

t	Proz. N	k
47·0	9·58	0·00241
94·75	7·60	0·00225
142·75	5·88	0·00227
216·35	3·89	0·00233
290·05	2·18	0·00260

$k = 0{\cdot}00237$, $\xi = 0{\cdot}0782$, $\varkappa = 19{\cdot}9$

Tabelle 56.
1, 2-$C_6H_4(OH)COOH$ = 0·1 norm.
α, β'-$(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
70·9	9·13	(0·00189)
143·8	6·03	0·00218
212·8	3·99	0·00232
237·0	3·44	0·00235
285·5	2·47	0·00246

$k = 0{\cdot}00233$, $\xi = 0{\cdot}0771$, $\varkappa = 3{\cdot}8$

6. Versuche mit 1, 3,5-Dinitrobenzoesäure.

$k = 0{\cdot}0193\,\xi + 0{\cdot}102\,\xi^2$ (gerechnet zwischen 0·05 und 0·1).

Tabelle 57.
1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$ = 0·05 norm.

t	Proz. N	k
70·5	10·30	0·00118
121·0	8·90	0·00120
168·8	7·71	0·00122
240·0	6·14	0·00127
263·85	5·82	0·00125

k (Mittel) = 0·00122

Tabelle 58.
1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
22·75	10·57	0·00310
69·9	7·71	0·00297
117·2	5·91	0·00275
144·45	4·70	0·00292
168·5	3·87	0·00306

k (Mittel) = 0·00295

Tabelle 59.
1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
97·85	9·58	0·00116
145·0	8·39	0·00118
263·65	5·59	0·00132
334·35	4·64	0·00128
502·3	2·13	(0·00152)

$k = 0{\cdot}00124$, $\xi = 0{\cdot}0507$, $\varkappa = 19{\cdot}2$

7. Versuche mit *o*-Nitrobenzoesäure.

$k = 0{\cdot}0153\,\xi + 0{\cdot}021\,\xi^2$ (gerechnet zwischen 0·1 und 0·2).

Tabelle 60.

1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
43·4	10·58	0.00162
112·25	7·92	0·00174
160·9	6·32	0·00182
215·8	5·21	0·00175
283·25	2·76	(0·00230)

k (Mittel) = 0·00174

Tabelle 61.

1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·2 norm.

t	Proz. N	k
23·15	10·36	0·00342
47·0	8·18	0·00387
74·1	6·37	0·00392
118·75	4·02	0·00412
142·8	3·12	0·00420

k (Mittel) = 0·00390

Tabelle 62.

1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
113·7	10·06	0·000810
232·75	8·02	0·000816
283·65	7·30	0·000816
377·25	5·93	0·000852
474·0	4·95	0·000843

k = 0·000827, ξ = 0·0504, $\varkappa$ = 19·5

Tabelle 63.

1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·2 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·2 norm.

t	Proz. N	k
94·0	9·37	0·00131
156·6	7·46	0·00134
237·05	5·92	0·00136
310·25	4·75	0·00134
383·5	3·53	(0·00143)

k = 0·00134, ξ = 0·0789, $\varkappa$ = 19·4

8. Versuche mit *m*-Nitrobenzoesäure.

$k = 0{\cdot}00455\,\xi + 0{\cdot}0165\,\xi^2$ (gerechnet zwischen 0·1 und 0·2).

Tabelle 64.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
151·9	10·12	0·000590
313·7	7·85	0·000622
481·35	5·85	0·000680
649·45	4·17	(0·000730)
917·75	2·38	(0·000764)

k (Mittel) = 0·000631

Tabelle 65.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
169·8	9·94	0·000585
344·1	7·69	0·000606
505·1	5·85	0·000647
700·3	3·96	(0·000709)
820·3	2·87	0·000776

k (Mittel) = 0·000612

Tabelle 66.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
142·4	10·43	(0·000536)
286·0	8·54	0·000570
406·5	7·14	0·000592
508·05	6·11	0·000607
669·55	4·56	(0·000650)

k (Mittel) = 0·000605

Tabelle 67.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·2 norm.

t	Proz. N	k
70·35	9·73	0·00151
142·7	7·77	0·00143
214·4	5·73	0·00156
309·9	3·93	0·00161
383·8	2·68	0·00173

k (Mittel) = 0·00157

Tabelle 68.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
231·3	10·38	0·000340
447·75	8·81	0·000335
661·2	6·98	0·000379
831·6	5·63	0·000414
1071·9	4·22	(0·000447)

k = 0·000367, ξ = 0·0652, $\varkappa$ = 8·2

Tabelle 69.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
192·15	10·10	0·000419
312·9	9·70	0·000334
504·0	8·27	0·000351
791·3	5·85	0·000413
911·65	4·55	(0·000478)

k = 0·000379, ξ = 0·0671, $\varkappa$ = 7·3

Tabelle 70.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·2 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·2 norm.

t	Proz. N	k
138·65	9·92	0·000706
234·5	8·59	0·000685
328·55	7·42	0·000683
448·8	6·25	0·000665
616·5	4·77	0·000675

k = 0·000683, ξ = 0·108, $\varkappa$ = 7·9

Tabelle 71.

1, 3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ = 0·2 norm.
α-$CH_3 . C_5H_4N$ = 0·2 norm.

t	Proz. N	k
113·45	9·03	0·00122
208·5	7·11	0·00116
281·2	5·76	0·00118
356·65	4·10	0·00128
458·9	3·39	0·00122

k = 0·000121, ξ = 0·165, $\varkappa$ = 1·9

9. Versuche mit o-Brombenzoesäure.

k = 0·00444 ξ + 0·0168 ξ^2 (gerechnet zwischen 0·1 und 0·2).

Tabelle 72.

1,2-$C_6H_4BrCOOH$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
169·8	9·94	0·000585
344·1	7·69	0·000606
505·1	5·85	0·000647
700·3	3·96	(0·000709)
420·3	2·87	(0·000776)

k (Mittel) = 0·000612

Tabelle 73.

1,2-$C_6H_4BrCOOH$ = 0·2 norm.

t	Proz. N	k
75·25	9·49	0·00156
145·05	7·44	0·00153
192·2	6·31	0·00153
265·65	4·64	0·00161
338·25	3·30	(0·00170)

k (Mittel) = 0·00156

Tabelle 74.

1,2-$C_6H_4BrCOOH$ = 0·1 norm.
sym. $(CH_3)_3C_5H_2N$ = 0·1 norm.

t	Proz. N	k
438·0	8·35	0·000395
623·45	6·75	0·000423
815·65	4·75	(0·000512)
985·65	3·45	(0·000868)
1127·7	1·19	(0·00128)

k = 0·00041, ξ = 0·0715, $\varkappa$ = 5·6?

II. Leitfähigkeitsmessungen.

Die oben mitgeteilten reaktionskinetischen Versuche haben, wie dies schon durch frühere Untersuchungen in Anilin- und auch in *p*-Toluidinlösung erwiesen ist, wieder gezeigt, dass verschiedene Säuren verschieden schnell den Übergang von Diazoamido- zu Amidoazokörpern beschleunigen. Weiter hat es sich wieder bestätigt, dass Basenzusätze die Reaktion verlangsamen, indem ein Teil der Säure von der fremden Base gebunden wird. Die untersuchten Basen wirken verschieden stark, und zwar in derselben Reihenfolge, die ihrer Stärke in wässeriger oder alkoholischer Lösung entspricht. Ein neues Ergebnis war, dass die Verteilung der Säure zwischen der als Lösungsmittel dienenden Base und der zugesetzten nicht bloss von der Natur der zweiten Base, sondern auch von der Natur der Säure abhängt (Verschiedenheit der Konstante $\varkappa$ bei gleicher Base und wechselnder Säure). Da es möglich schien, durch Leitfähigkeitsmessungen Einblick in diese Verhältnisse zu bekommen, wurden derartige Messungen vorgenommen. Als Leitfähigkeitsgefäss diente, wie bei früheren Versuchen, ein verschliessbares Gefäss mit vertikalen, schwach platinierten Platinelektroden, dessen Kapazität 0·1518 war. 25 g *p*-Toluidin wurden eingefüllt, worauf das Gefäss in den auf 45° gehaltenen Thermostaten eingeführt wurde. Die zu prüfenden abgewogenen Substanzen wurden in die geschmolzene Masse eingeführt, worauf die Leitfähigkeit in bekannter Weise gemessen wurde. Die Normalitäten sind Gewichtsnormalitäten. Da die Leitfähigkeiten sehr klein waren, bot das Auffinden des Minimums Schwierigkeiten, die gefundenen Werte können also nur als angenäherte angesehen werden. Zunächst gebe ich die Versuche mit Trimethylphenyliumjodid, -bromid und -chlorid, indem bei diesen Salzen einer quaternären Base keine Umsetzung mit dem Lösungsmittel zu erwarten war, hierauf eine Reihe mit bromwasserstoffsaurem *p*-Toluidin und endlich Reihen mit Mischungen von Säuren und Basen.

Die Versuche zeigen wieder das bei basischen Lösungsmitteln eigentümliche Verhalten, dass bei grösseren Konzentrationen der Elektrolyte λ_v mit steigender Konzentration steigt, statt normalerweise abzunehmen. Die Salze der quaternären Base leiten besser, als die Toluidinsalze. Bei beiden leiten die Bromide besser als die Chloride, das Jodid der quaternären Base hat die grösste Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeiten der Säuren zeigen dieselbe Reihenfolge, wie deren katalytischen Wirkungen bei der Diazoamidoreaktion. Zusatz von

Tabelle 75.

Molekulare Leitfähigkeit der Trimethylphenyliumsalze und des bromwasserstoffsauren *p*-Toluidins.

c	$C_6H_5N(CH_3)_3J$	c	$C_6H_5N(CH_3)_3Br$	c	$C_6H_5N(CH_3)Cl$	c	$pC_7H_7NH_2,HBr$
0·025	0·836	0·025	0·447	0·025	0·380	0·025	0·042
0·05	0·922	0·05	0·754	0·064	0·798	0·05	0·047
0·1	1·816	0·1	1·496	0·1	1·225	0·1	0·052
0·2	3·415	0·2	2·938	0·2	2·409	0·2	0·129

Tabelle 76.

Leitfähigkeit von Säuren mit und ohne Basezusatz.

Säure		Base	λ_v
HBr	0·05	0	0·048
HBr	0·05	sym. Kollidin 0.05	0·124
HBr	0·1	sym. Kollidin 0·1	0·268
HBr	0·05	Piperidin 0.05	0·058
HBr	0·1	Piperidin 0·1	0·090
HBr	0·1	Piperidin 0·2	0·107
HCl	0·05	0	0·019
HCl	0·05	sym. Kollidin 0·05	0·046
HCl	0·1	sym. Kollidin 0·1	0·083
HCl	0·05	Piperidin 0·05	0.028
HCl	0·1	Piperidin 0·1	0·036
1, 2-$C_6H_4(OH)COOH$	0·05	0	0·0046
1, 2-$C_6H_4(OH)COOH$	0·05	sym. Kollidin 0·05	0·011
1, 2-$C_6H_4(OH)COOH$	0·1	sym. Kollidin 0·1	0·016
1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH$	0·05	0	0·0024
1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH)$	0·05	sym. Kollidin 0·05	0·0042
1, 2-$C_6H_4(NO_2)COOH)$	0·1	sym. Kollidin 0·1	0·0055
$C_6H_3N_3O_7$	0·025	0	0·082
$C_6H_3N_3O_7$	0·05	0	0.105
$C_6H_3N_3O_7$	0·1	0	0·250
$C_6H_3N_3O_7$	0·1	sym. Kollidin 0·1	0·542
$C_6H_3N_3O_7$	0·1	0	0·200
$C_6H_3N_3O_7$	0·1	sym. Kollidin 0·1	0·550
$C_6H_3N_3O_7$	0·025	0	0·078
$C_6H_3N_3O_7$	0·05	0	0·105
$C_6H_3N_3O_7$	0·1	0	0·191
$C_6H_3N_3O_7$	0·1	Piperidin 0·1	0·233

sym. Kollidin zu den Säurelösungen bewirkte Erhöhung der Leitfähigkeit, und zwar bei den verschiedenen Säuren in ungefähr demselben Verhältnis. Auffällig ist, dass Piperidin, eine viel stärkere Base,

die Leitfähigkeit weniger erhöht als Kollidin. Bei den früher mitgeteilten Versuchen in Anilinlösung zeigte sich ähnliches bei Zusatz der starken Base Diäthylbenzylamin.

III. Kryoskopische Versuche.

Das Resultat der reaktionskinetischen Versuche, dass die Gleichgewichtskonstante $\varkappa$ nicht nur von der angewandten Base, sondern auch von der angewandten Säure abhängig ist, sollte noch auf einem anderen, von der Reaktionsgeschwindigkeit unabhängigen Wege geprüft werden. Ich wählte hierfür eine Untersuchung der Gefrierpunkterniedrigung, die hervorgerufen wird, wenn zu einer eine Säuremenge b enthaltenden Toluidinmenge eine Base in der Konzentration a zugesetzt wird. Ein Teil der Base wird frei sein und dadurch eine Depression des Gefrierpunktes der Mischung p-Toluidin—Säure Δ hervorrufen. Ist nun E die Gefrierpunktdepressionskonstante für p-Toluidin (1 Grammolekül auf 1000 g Paratoluidin), so ist $\frac{\Delta}{E} = \xi$, die Konzentration der freien Base. Man findet die Gleichgewichtskonstante dann nach der Gleichung

$$\frac{a-\xi}{\xi(b-a+\xi)} = \varkappa.$$

$a - \xi$ ist der an Säure gebundene Teil der Base also das Salz, $b - a + \xi$ die freie Säure. Diese Berechnungsweise setzt voraus, dass $a - \xi$, das Salz der fremden Base, dieselbe Depression hervorruft, wie die ursprünglich an Toluidin gebundene Säuremenge. Dass man berechtigt ist, dies anzunehmen, geht aus Versuchen, die weiter unten mitgeteilt werden, mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor. Was aber die Methode unsicher macht und die quantitative Bedeutung derselben herabsetzt, ist die Variation von E mit veränderten Konzentrationen der gelösten Stoffe. Immerhin geht aus den erzielten Resultaten der Parallelismus mit den Ergebnissen der reaktionskinetischen Methode deutlich hervor.

Für E, die Depressionskonstante, sind verschiedene, nicht stark voneinander verschiedene Werte angegeben. Aus Battellis Bestimmung der Schmelzwärme des p-Toluidins 39 cal, berechnet sich E zu 5·15 (auf 1000 Teile Lösungsmittel). Eykman[1]) findet 5·1, meine füherehn Versuche[2]) ergeben je nach der Natur des gelösten Körpers

[1]) Eykman, Z. physikal. Chem. **3**, 203. 1889. [2]) Berl. Ber. **24**, 2317. 1891.

verschiedene Werte, die, wenn man von den Salzen des Toluidins mit starken Säuren und den Salzen der quaternären Base absieht, zwischen 5·4 und 4·8 liegen. Auwers[1]) nimmt 5·3 an. Wir haben in den meisten Fällen die theoretische Zahl 5·15 benutzt. Wo eine andere Zahl angewandt wurde, ist dies besonders bemerkt.

Die kryoskopischen Versuche wurden in einem gewöhnlichen Beckmann-Apparat, wie er im Laboratorium zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt wird, ausgeführt. Als Thermometer diente ein in $^1/_{100}{}^\circ$ geteiltes Beckmann-Thermometer. Während des Versuchs wurde ein Strom gereinigtes und getrocknetes Wasserstoffgas über das geschmolzene Toluidin geleitet. Die Toluidinmenge bei allen Versuchen war 18 g.

Zunächst sei eine Reihe von Bestimmungen von E für verschiedene bei den Gleichgewichtsbestimmungen benutzte Substanzen mitgeteilt. c bedeutet die (Gewichts-) Normalität des aufgelösten Stoffes, Δ die Gefrierpunkterniedrigung.

Tabelle 77. Pyridin, $m = 79·1$.

1			2		
c	Δ	E	c	Δ	E
0·0623	0·30	4·81	0·0752	0·36	4·78
0·1379	0·66	4·78	0.1545	0·74	4.79
0·2182	1·03	4·72	0·2345	1·10	4·69

Tabelle 78. α-Picolin, $m = 93·1$.

1			2		
c	Δ	E	c	Δ	E
0·0714	0·37	5·18	0·0681	0·35	5·14
0·1311	0·67	5·11	0·1231	0·62	5·03
0·1898	0·98	5·16	0·1811	0·91	5·02

Tabelle 79. β-Picolin, $m = 93·1$.

1			2			3[2])		
c	Δ	E	c	Δ	E	c	Δ	E
0·0692	0·32	4·62	0·0595	0·29	4·87	0·0522	0·24	4·60
0·1216	0·58	4·77	0·1128	0·56	4·96	0·1082	0·51	4·71
0·1783	0·82	4·65	0·1665	0·82	4·92	0·1668	0·78	4·67

[1]) Auwers, Z. physikal. Chem. **42**, 513. 1899. [2]) Die Versuchsreihe 3 ist mit einem β-Picolin ausgeführt, das nochmals fraktioniert war. Sdp. 137·5° bis 139°.

Tabelle 80. Sym. Kollidin, $m = 121{\cdot}2$.

1			2			3		
c	*Δ*	*E*	*c*	*Δ*	*E*	*c*	*Δ*	*E*
0·0367	0·18	4·91	0·0345	0·18	5·20	0·035	0·17	4·85
0·0730	0·36	4·89	0·0673	0·35	5·19	0·0704	0·37	5·25
0·1083	0·57	5·26	0·1094	0·55	5·02	0·1140	0·58	5·09

Tabelle 81. Aldehydkollidin, $m = 121{\cdot}2$.

1			2		
c	*Δ*	*E*	*c*	*Δ*	*E*
0·0368	0·20	5·43	0·0460	0·25	5·43
0·0823	0·44	5·34	0·0915	0·48	5·24
0·1254	0·65	5·18	0·1386	0·72	5·19

Im folgenden bringen wir die kryoskopischen Versuche mit Säuren und Salzen. Die einzelnen zusammenhängenden Reihen sind durch Striche voneinander getrennt. Den Schluss bilden Versuchsreihen mit Salzen quaternärer Basen mit darauffolgendem Zusatz von Pyridinbasen, um den Einfluss eines Salzes auf die durch die Pyridinbase bewirkte Depression zu studieren.

Tabelle 82. Benzoesäure, $m = 123{\cdot}1$.

c	*Δ*	*E*
0·1322	0·687	5·19
0·2421	1·260	5·2
0·3827	1·999	5·2
0·5212	2·708	5·2
0·7230	3·740	5·17
0·0781	0·39	5·00
0·183	0·92	5·03

Tabelle 83. Salicylsäure, $m = 138{\cdot}1$.

c	*Δ*	*E*
0·1479	0·713	4·82
0·2930	1·390	4·75
0·4906	2·343	4·78
0·7102	3·450	4·86
0·8491	4·208	4·96
0·1014	0·505	5·00
0·1533	0·759	4·95

Tabelle 84. 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure, $m = 212{\cdot}1$.

c	*Δ*	*E*
0·0560	0·265	4·73
0·0647	0·310	4·80
0·1905	0·95	4·99
0·1218	0·613	5·03

Tabelle 85. *o*-Nitrobenzoesäure, $m = 167{\cdot}1$.

c	*Δ*	*E*
0·0648	0·323	4·98
0·1497	0·703	4·70
0·0352	0·175	5·08
0·0995	0·490	4·92

Tabelle 86. *m*-Nitrobenzoesäure, $m = 167{\cdot}1$.

c	*Δ*	*E*
0·0472	0·245	5·19
0·1136	0·582	5·11
0·0251	0·130	5·19
0·0944	0·480	5·08
0·0380	0·198	5·19
0·0941	0·473	5·02

Tabelle 87. *o*-Brombenzoesäure, $m = 201$.

c	*Δ*	*E*
0·0411	0·215	5·23
0·1132	0·190	5·21
0·0692	0·355	5·13
0·150	0·765	5·10

Tabelle 88. *o*-Phthalsäuremonomethylester, $m = 180·1$.

c	Δ	E
0·0689	0·33	4·78
0·1435	0·66	4·73

Tabelle 89. Pikrinsäure, $m = 229$.

c	Δ	E
0·0422	0·22	5·20
0·1129	0·58	5·13
0·1508	0·74	4·90
0·1897	0·95	5·00
0·0370	0·195	5·26
0·1039	0·515	4·95
0·0385	0·190	4·92
0·1400	0·675	4·81

Tabelle 90. Salpetersaures *p*-Toluidin, $m = 170.1$.

c	Δ	E
0·024	0·13	5·41
0·0603	0·27	4·47
0·0973	0·43	4·43
0·1421	0·62	4·36
0·0323	0·153	4·73
0·0794	0·355	4·47
0·156	0·66	4·20

Tabelle 91. Bromwasserstoffsaures *p*-Toluidin, $m = 188$.

c	Δ	E
0·0255	0·125	4·89
0·0483	0·185	(3·82)
0·0797	0·345	4·32
0·1242	0·530	4·27
0·0902	0·405	4·48
0·1813	0·750	4·14

Tabelle 92. Salzsaures *p*-Toluidin, $m = 143·6$.

c	Δ	E
0·0300	0·15	5·00
0·0661	0·275	4·15
0·0974	0·395	4·05
0·1263	0·505	4·00

Tabelle 93. Salzsaures Piperidin, $m = 121·6$.

c	Δ	E
0·0729	0·29	4·02
0·2082	0·77	3·70
0·3910	1·39	3·55

Tabelle 94. Bromwasserstoffsaures Piperidin, $m = 166$.

c	Δ	E
0·0646	0·29	4·49
0·2252	0·77	3·41
0·3511	1·22	3·47

Tabelle 95. Pikrinsaures Piperidin, $m = 314·4$.

c	Δ	E
0·0117	0·065	5·53
0·0697	0·36	5·16
0·0903	0·475	5·25

Tabelle 96. Pikrinsaures Pyridin, $m = 308·1$.

c	Δ	E
0·0182	0·19	10·43
0·0455	0·46	10·09
0·0854	0·835	9·77

Tabelle 97. Pikrinsaures α-Picolin, $m = 322·1$.

c	Δ	E
0·0181	0·175	9·69
0·0474	0·460	9·69
0·0797	0·745	9·34

Weiter haben wir, einerseits um die Depressionskonstante für ein Salz einer quaternären Base kennen zu lernen, andererseits um zu erfahren, wie die Depression der Pyridinbasen durch die Gegenwart eines solchen Salzes beeinflusst wird, Trimethylphenyliumbromid und

-jodid mit nachfolgenden Zusätzen von Pyridinbasen untersucht. Die Depressionen nach Zusatz der Basen sind von dem letzten Gefrierpunkt des Salzes gerechnet.

Tabelle 98. Trimethylphenyliumbromid, $m = 216$.

c	Δ	E
0·222	0·78	3·51
α-Picolin $m = 93·1$		
0·0684	0·40	5·84
0·126	0·69	5·47
0·1968	1·05	5·33

Tabelle 99. Trimethylphenyliumbromid, $m = 216$.

c	Δ	E
0·1452	0·48	3·31
Aldehydkollidin $m = 121·2$		
0·0418	0·25	5·98
0·0772	0·44	5·69
0·1172	0·63	5·38

Tabelle 100. Trimethylphenyliumjodid, $m = 263$.

c	Δ	E
0·1139	0·395	3·47
sym. Kollidin $m = 121·2$		
0·0368	0·20	5·42
0·0741	0·39	5·26
0·1194	0·64	5·36

Im Anschluss an diese Versuche seien noch zwei Versuchsreihen über den Einfluss des Wassers auf den Gefrierpunkt des p-Toluidins mitgeteilt. Neben den E-Werten ist auch das mit der theoretischen Depressionskonstante 5·15 berechnete Molekulargewicht des Wassers angeführt.

Tabelle 100a. Wasser, $m = 18·02$.

c	Δ	E	m
0·157	0·655	4·16	22·2
0·437	1·765	4·04	23·0
0·848	2·945	3·47	26·7
0·981	3·235	3·20	28·1
0·142	0·630	4·45	20·8
0·473	1·817	3·84	24·1
0·595	2·160	3·63	25·5
0·737	2·560	3·47	26·7
0·969	3·210	3·32	28·0

Wie aus Tabelle 100a ersichtlich, besitzt Wasser in verdünnten Lösungen ein Molekulargewicht, das von dem einfachen nicht sehr verschieden ist. Doch steigt das Molekulargewicht ziemlich rasch mit wachsender Konzentration und nähert sich H_4O_2.

Die Resultate der oben mitgeteilten Bestimmungen der Depressionskonstanten haben für die weiter unten folgenden kryoskopischen Gleichgewichtsbestimmungen Bedeutung. Zunächst ergab es sich für die Pyridinbasen, dass E nicht für alle gleich gross ist (Tabellen 77 bis 81). α-Picolin und sym. Kollidin haben E-Werte, die mit dem theoretischen 5·15 nahe zusammenfallen. Bei der Berechnung

der Gleichgewichtsversuche, bei denen diese Basen angewandt wurden, wählten wir $E = 5{\cdot}15$. β-Picolin gab zu kleine Werte, E wurde darum zu $4{\cdot}74$ gerechnet, während Aldehydkollidin (α-Methyl-β'-Äthylpyridin) grössere E-Werte gab und deshalb mit $E = 5{\cdot}4$ berechnet wurde. Pyridin kam als zu schwach bei den Gleichgewichtsversuchen nicht zur Anwendung. Aus den Tabellen 97 bis 100 kann man ersehen, dass Salzzusätze auf das E der Pyridinbasen Einfluss haben. Indessen haben wir dies bei der Berechnung der Gleichgewichtsversuche nicht berücksichtigt, da die Wahl des so veränderten E allzu unsicher war. Die Gleichgewichtsbestimmungen sind also mit diesem Fehler behaftet, abgesehen davon, dass E mit der Konzentration etwas veränderlich ist.

Die Untersuchung der Säuren hat ergeben, dass die schwachen Säuren E-Werte liefern, die nahe dem Theoretischen liegen und mit wachsender Konzentration langsam abnehmen[1]). Von den starken Säuren schliesst sich Pikrinsäure den schwachen Säuren in diesem Verhalten an. Diese Säure, die ja die stärkste von allen untersuchten ist, zeigt auch in ihrem Verhalten als Katalysator eine Ähnlichkeit mit den schwachen, indem ihre katalytische Wirkung mit wachsender Konzentration rasch ansteigt, wie dies bei den schwachen Säuren der Fall ist, während bei HBr, HCl und HNO_3 die katalytische Wirkung nur unbeträchtlich rascher steigt, als der Proportionalität mit der Konzentration entspricht.

Die stärkeren Säuren bzw. deren Toluidinsalze gaben kleinere Depressionen, als der Theorie entspricht, und E fiel stark mit wachsender Konzentration. Die Salze der quaternären Base zeigten dasselbe Verhalten in besonders hohem Grade.

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten war es von Wichtigkeit, zu wissen, ob die Depression, die in einer Säurelösung durch Zusatz einer Base hervorgerufen wird, lediglich von dem Teil der Base herrührt, die in freiem Zustand vorhanden ist (ξ), oder aber ob der Übergang eines Teils der Säure vom Toluidin zur neuen Base ($a - \xi$) von Einfluss auf den Gefrierpunkt ist. Wenn also z. B. Chlorwasserstoff vom Toluidin an Kollidin geht, so soll das entstandene chlorwasserstoffsaure Kollidin dieselbe Depression hervorrufen, wie der vorher an Toluidin Anteil des Chlorwasserstoffs, der Gefrierpunkt soll also, soweit die Salzbildung in Betracht kommt, unverändert

[1]) Eykman (Z. physikal. Chem. 4, 507. 1889) findet für Benzoesäure und Salicylsäure kleinere Werte, als die normalen. Wir konnten dies für die von uns untersuchten Konzentrationen nicht bestätigen.

bleiben. Dafür sprechen die Tabellen 93, 94 und 95. Aus Tabelle 93 und 94 ist zu ersehen, dass die *HCl*- und *HBr*-Salze des Piperidins eine abnorm kleine Depression hervorbringen, ebenso wie die entsprechenden Toluidinsalze (Tabelle 91 und 92). Pikrinsaures Piperidin dagegen verhält sich normal, wie Pikrinsäure selbst (Tabelle 89). Es ist also die Säure das Bestimmende für die Grösse der Depression, während die Base keinen oder doch nur einen kleinen Einfluss hat. Der Übergang eines Teils der Säure vom Toluidin zu der neuen Base scheint demnach ohne Einfluss auf den Gefrierpunkt. Hier sei auch auf die abnorm grossen Depressionen hingewiesen, die pikrinsaures Pyridin (Tabelle 96) und pikrinsaures α-Picolin (Tabelle 97) zeigen. Dies kommt natürlich daher, dass diese Salze sehr schwacher Basen durch *p*-Toluidin ganz (Pyridin) oder zu einem grossen Teil (α-Picolin) in Säure und Base gespalten werden. Ähnliches habe ich schon in meiner Arbeit von 1891 für salzsaures Anilin und α-Naphthylamin in *p*-Toluidinlösung gezeigt.

In den folgenden Tabellen bedeutet b die Gewichtsnormalität der Säure bzw. des *p*-Toluidinsalzes derselben, a die der Base, für ξ, $a-\xi$, $b-a+\xi$ und $\varkappa$ sind die Erklärungen im Beginn von Abschn. III gegeben.

1. Versuche mit Salpetersäure.

Tabelle 101.

p-Toluidinnitrat, sym. Kollidin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·0633	0·0362	0·105	0·0204	0·0158	0·0480	16·2
0·0633	0·0767	0·255	0·0495	0·0272	0·0366	15·0
0·0633	0·1217	0·455	0·0884	0·0333	0·0305	12·4

Tabelle 102.

p-Toluidinnitrat, α-Picolin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·219	0·0470	0·175	0·0340	0·0130	0·206	1·9
0·219	0·0923	0·385	0·0747	0·0176	0·2014	1·2
0·219	0·142	0·595	0·1155	0·0265	0·1815	1·3
0·114	0·0433	0·185	0·0359	0·0074	0·1066	1·9
0·114	0·0883	0·375	0·0728	0·0155	0·0985	2·2
0·114	0·1360	0·595	0·1155	0·0205	0·0939	1·9

2. Versuche mit Bromwasserstoff.

Tabelle 103.

Bromwasserstoffsaures *p*-Toluidin, sym. Kollidin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1389	0·0635	0·107	0·0208	0·0428	0·0961	21·4
0·1389	0·1337	0·296	0·0575	0·0762	0·0627	21·2
0·1389	0·1814	0·481	0·0934	0·0880	0·0509	18·5
0·0840	0·0489	0·120	0·0233	0·0256	0·0584	18·8
0·0840	0·0844	0·225	0·0437	0·0407	0·0433	21·5
0·0840	0·1302	0·417	0·0809	0·0493	0·0347	17·6
0·1153	0·0319	0·070	0·0136	0·0183	0·0970	(13·9)
0·1153	0·0849	0·200	0·0388	0·0461	0·0692	17·2
0·1153	0·1238	0·315	0·0611	0·0627	0·0526	19·5
0·1002	0·0406	0·085	0·0165	0·0241	0·0761	19·2
0·1002	0·0758	0·175	0·0339	0·0419	0·0583	21·2
0·1002	0·1319	0·340	0·0660	0·0559	0·0433	19·1

Tabelle 104.

Bromwasserstoffsaures *p*-Toluidin, Aldehydkollidin, $E = 5{\cdot}4$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1263	0·0532	0·225	0·0437	0·0095	0·1168	2·5
0·1263	0·1186	0·514	0·1004	0·0182	0·1081	2·4
0·1263	0·1434	0·627	0·1217	0·0217	0·1046	2·4
0·1132	0·0732	0·310	0·0574	0·0127	0·0974	2·8
0·1132	0·1401	0·619	0·1146	0·0255	0·0877	2·5
0·1132	0·1548	0·687	0·1272	0·0276	0·0856	2·5
0·0637	0·0458	0·210	0·0389	0·0069	0·0568	3·1
0·0637	0·0821	0·380	0·0704	0·0117	0·0520	3·2
0·0637	0·1188	0·570	0·1056	0·0132	0·0505	2·5

Tabelle 105.

Bromwasserstoffsaures *p*-Toluidin, β-Picolin, $E = 4{\cdot}74$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·0884	0·0445	0·175	0·0369	0·0076	0·0808	2·6
0·0884	0·0963	0·400	0·0844	0·0119	0·0765	1·8
0·0884	0·1697	0·695	0·1466	0·0231	0·0653	2·4
0·0864	0·0598	0·24	0·0598	0·0092	0·0772	2·8
0·0864	0·1053	0·43	0·0907	0·0146	0·0728	2·2
0·0864	0·1769	0·76	0·1603	0·0166	0·0698	1·5
0·0896	0·0391	0·160	0·0338	0·0053	0·0843	1·9
0·0896	0·0963	0·395	0·0833	0·0130	0·0766	2·0
0·0896	0·1881	0·760	0·1603	0·0278	0·0618	2·8

Tabelle 106.

Bromwasserstoffsaures *p*-Toluidin, *α*-Picolin, $E = 5·15$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1208	0·0812	0·355	0·0689	0·0123	0·1085	1·6
0·1208	0·1400	0·625	0·1213	0·0187	0·1021	1·5
0·1208	0·1923	0·850	0·1650	0·0273	0·0935	1·8
0·0597	0·0437	0·200	0·0388	0·0049	0·0548	2·3
0·0597	0·0969	0·462	0·0897	0·0072	0·0525	1·5
0·0597	0·1553	0·740	0·1437	0·0116	0·0483	1·6

3. Versuche mit Chlorwasserstoff.

Tabelle 107.

Chlorwasserstoffsaures *p*-Toluidin, sym. Kollidin, $E = 5·15$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·0725	0·0537	0·180	0·0349	0·0188	0·0537	10·0
0·0725	0·0908	0·330	0·0641	0·0267	0·0458	9·1
0·0725	0·1390	0·530	0·1029	0·0361	0·0364	9·6

Tabelle 108.

Chlorwasserstoffsaures *p*-Toluidin, Aldehydkollidin, $E = 5·4$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1127	0·0324	0·150	0·0284	0·0040	0·1087	1·5
0·1127	0·0671	0·315	0·0583	0·0088	0·1039	1·5
0·1127	0·1087	0·505	0·0935	0·0152	0·0975	1·7

Tabelle 109.

Chlorwasserstoffsaures *p*-Toluidin, *β*-Picolin, $E = 4·74$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·0854	0·0623	0·265	0·0559	0·0064	0·0790	1·5
0·0854	0·1300	0·555	0·1171	0·0129	0·0725	1·5
0·0854	0·1895	0·805	0·1698	0·0197	0·0657	1·8
0·0939	0·0670	0·280	0·0591	0·0079	0·0860	1·6
0·0939	0·1254	0·530	0·1118	0·0127	0·0812	1·4
0·0939	0·1764	0·760	0·1603	0·0161	0·0778	1·3

Tabelle 110.

Chlorwasserstoffsaures *p*-Toluidin, *α*-Picolin, $E = 5·15$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·0900	0·1014	0·480	0·0932	0·0082	0·0818	1·1
0·0900	0·1729	0·830	0·1612	0·0117	0·0783	0·9
0·0900	0·2334	1·130	0·2194	0·0140	0·0760	0·8

4. Versuche mit Pikrinsäure.

Die Versuchsreihen mit sym. Kollidin gaben keine befriedigenden Resultate. Die $\varkappa$-Werte zeigten starke Steigung, und vier Reihen, gaben ganz verschiedene Werte. Die Konstanten waren in der ersten Versuchsreihe 36·7, 43·2, in der zweiten 17·4, 35·1, 35, in den folgenden stiegen die Konstanten bis 63·7 bzw. 93·4. Der richtige Wert dürfte zwischen 35 und 40 liegen. Mit schwächeren Basen als sym. Kollidin wurden etwas bessere Resultate erzielt.

Tabelle 111. Pikrinsäure, Aldehydkollidin, $E = 5{\cdot}4$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·1039	0·0440	0·160	0·0296	0·0144	0·0895	5·4
0·1039	0·0851	0·315	0·0583	0·0268	0·0771	6·0
0·1039	0·1260	0·470	0·0870	0·0390	0·0649	6·9

Tabelle 112. Pikrinsäure, β-Picolin, $E = 4{\cdot}74$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·0752	0·0819	0·330	0·0696	0·0123	0·0629	2·8
0·0752	0·1349	0·540	0·1139	0·0210	0·0542	3·4
0·0752	0·2004	0·830	0·1751	0·0253	0·0499	2·9

Tabelle 113. Pikrinsäure, α-Picolin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·1009	0·0796	0·335	0·0650	0·0146	0·0863	2·6
0·1009	0·1460	0·640	0·1240	0·0220	0·0789	1·8
0·1009	0·2170	0·965	0·1870	0·0300	0·0709	1·7

5. Versuche mit Salicylsäure.

Tabelle 114. Salicylsäure, sym. Kollidin, $E = 5{\cdot}15$[1]).

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·1294	0·0609	0·125	0·0243	0·0366	0·0928	16·3
0·1294	0·1377	0·365	0·0709	0·0668	0·0626	15·1
0·1294	0·1933	0·595	0·1155	0·0783	0·0511	13·3
0·1236	0·0593	0·110	0·0214	0·0379	0·0857	20·7
0·1236	0·1271	0·326	0·0633	0·0638	0·0603	16·7
0·1236	0·1960	0·600	0·1165	0·0795	0·0441	15·5
0·1533	0·0672	0·117	0·0227	0·0445	0.1088	18·0
0·1533	0·1580	0·395	0·0767	0·0813	0·0720	14·7
0·1533	0·2079	0·589	0·1143	0·0936	0·0597	13·7

[1]) Von diesen drei Versuchsreihen ist die erste von Frl. S. Johnsen, die zweite von Frl. Overwien, die dritte von Herrn H. Aarflot ausgeführt.

Tabelle 115. Salicylsäure, Aldehydkollidin, $E = 5{\cdot}4$.

b	a	$\varDelta$	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·0838	0·0378	0·180	0·0333	0·0045	0·0793	1·7
0·0838	0·0829	0·400	0·0741	0·0088	0·0750	1·6
0·0838	0·1202	0·543	0·1006	0·0196	0·0642	3?

Tabelle 116. Salicylsäure, β-Picolin, $E = 4{\cdot}74$.

b	a	$\varDelta$	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1062	0·0686	0·280	0·0591	0·0095	0·0967	1·7
0·1062	0·1254	0·500	0·1055	0·0199	0·0863	2·2
0·1062	0·1840	0·780	0·1676	0·0194	0·0868	1·4
0·1145	0·0725	0·280	0·0591	0·0134	0·1011	2·2
0·1145	0·1214	0·455	0·0960	0·0254	0·0891	3·0
0·1145	0·1800	0·710	0·1498	0·0302	0·0843	2·4
0·1007	0·0590	0·240	0·0506	0·0084	0·0923	1·8
0·1007	0·1235	0·490	0·1034	0·0201	0·0806	2·4
0·1007	0·1850	0·760	0·1603	0·0247	0·0760	2·0
0·1162	1·1751	0·710	0·1498	0·0252	0·0909	1·9
0·1060	0·1813	0·745	0·1572	0·0241	0·0819	1.9

Tabelle 117. Salicylsäure, α-Picolin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	$\varDelta$	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1006	0·0741	0·320	0·0621	0·0120	0·0886	2·2
0·1006	0·1318	0·575	0·1116	0·0202	0·0804	2·3
0·1006	0·1728	0·730	0·1418	0·0310	0·0696	(3·1)
0·1090	0·0543	0·235	0·0456	0·0087	0·1003	1·9
0·1090	0·0975	0·412	0·0799	0·0176	0·0914	2·4

6. Versuche mit 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

Tabelle 118. 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, sym. Kollidin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	$\varDelta$	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·0907	0·0424	0·125	0·0243	0·0181	0·0762	10·3
0·0907	0·0914	0·290	0·0563	0.0351	0·0556	11·2
0·0907	0·1334	0·475	0·0922	0·0412	0·0495	9·0
0·0515	0·0645	0·240	0·0466	0·0179	0·0336	11·4
0·0515	0.1233	0·490	0·0951	0·0282	0·0233	12·7
0·1905	0·0439	0·073	0·0142	0·0297	0·1608	13·0
0·1905	0·1232	0·265	0·0514	0·0718	0·1187	11·8
0·1905	0·1794	0·442	0·0858	0·0936	0·0969	11·3
0·0730	0·0348	0·101	0·0196	0·0152	0·0578	13·4
0·0730	0·0760	0·258	0·0501	0·0259	0·0471	11·0
0·0730	0·1094	0·399	0·0775	0·0319	0·0410	10·0

Tabelle 119.

1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure, α-Picolin, $E = 5·15$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·1218	0·0750	0·307	0·0596	0·0154	0·1064	2·4
0·1218	0·1239	0·502	0·0974	0·0265	0·0953	2·6
0·1218	0·1839	0·772	0·1499	0·0340	0.0878	2·6

7. Versuche mit *o*-Nitrobenzoesäure.

Die Versuchsreihen *o*-Nitrobenzoesäure—sym. Kollidin gaben keine übereinstimmenden Werte. Von sieben Reihen, die von verschiedenen Beobachtern ausgeführt wurden, gaben zwei in guter Übereinstimmung $\varkappa = 9·4$, vier andere 6·2 im Mittel, während die siebente $\varkappa = 8·5$ gab. Was die Ursache dieses Verhaltens ist, konnten wir nicht ausfinden.

8. Versuche mit *m*-Nitrobenzoesäure.

Tabelle 120.

m-Nitrobenzoesäure, sym. Kollidin, $E = 5·15$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·0944	0·0422	0·150	0·0294	0·0128	0·0816	5·4
0·0944	0·0838	0·320	0·0621	0·0217	0·0727	4·8
0·0944	0·1234	0·490	0·0951	0·0283	0·0661	4·5
0·0691	0·0418	0·155	0·0301	0·0117	0·0574	6·8
0·0691	0·0800	0·325	0·0631	0·0169	0·0522	5·1
0·0691	0·1220	0·520	0·1010	0·0210	0·0481	4·3
0·0941	0·0485	0·165	0·0321	0·0164	0·0777	6·6
0·0941	0·0945	0·350	0·0680	0·0265	0·0676	5·8
0·0941	0·1543	0·605	0·1175	0·0368	0·0573	5·5

9. Versuche mit *o*-Brombenzoesäure.

Tabelle 121.

o-Brombenzoesäure, sym. Kollidin, $E = 5·15$.

b	a	Δ	ξ	$a-\xi$	$b-a+\xi$	$\varkappa$
0·1132	0·0413	0·155	0·0301	0·0112	0·1020	3·7
0·1132	0·0864	0·325	0·0631	0·0233	0·0899	4·1
0·1132	0·1269	0·500	0·0971	0·0298	0·0834	3·7
0·1828	0·0425	0·123	0·0239	0·0186	0·1642	4·7
0·1828	0·0937	0·293	0·0569	0·0368	0·1460	4·5
0·1828	0·1693	0·553	0·0074	0·0619	0·1209	4·8

10. Versuche mit Benzoesäure.

Tabelle 122. Benzoesäure, sym. Kollidin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1830	0·0431	0·150	0·0291	0·0140	0·1690	2·8
0·1830	0·0849	0·300	0·0582	0·0267	0·1563	2·9
0·1830	0·1264	0·455	0·0883	0·0381	0·1449	3·0
0·1782	0·0691	0·262	0·0509	0·0182	0·1600	2·2
0·1782	0·1321	0·508	0·0986	0·0335	0·1447	2·4
0·1782	0·1617	0·600	0·1165	0·0452	0·1330	2·9
0·1877	0·0341	0·120	0·0233	0·0078	0·1769	2·6
0·1877	0·0797	0·280	0·0544	0·0253	0·1624	2·9

11. Versuche mit *o*-Phthalsäuremonomethylester[1]).

Tabelle 123. *o*-Phthalsäuremonomethylester, sym. Kollidin, $E = 5{\cdot}15$.

b	a	Δ	ξ	$a - \xi$	$b - a + \xi$	$\varkappa$
0·1042	0·0452	0·200	0·0388	0·0064	0·0978	1·7
0·1042	0·0902	0·400	0·0776	0·0126	0·0910	1·8
0·1042	0·1339	0·610	0·1184	0·0155	0·0887	1·5
0·1435	0·0596	0·265	0·0515	0·0081	0·1354	1·2
0·1435	0·1394	0·590	0·1146	0·0248	0·1187	1·8

Diskussion der experimentellen Resultate.

Der hauptsächliche Zweck dieser Untersuchung war, das Verhalten der verschiedenen Säuren in einem basischen Lösungsmittel zu studieren. *p*-Toluidin schien seines relativ hohen Schmelzpunktes wegen dazu besonders geeignet, weil die kryoskopische Methode die reaktionskinetische ergänzen konnte. Wie in wässerigen oder alkoholischen Lösungen unterscheiden sich die Säuren durch ihre Leitfähigkeit. Wie aus der Tabelle 76 ersichtlich, lassen sich Gruppen von stärkeren und von schwächeren Säuren unterscheiden. Zu den ersteren zählen Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff und vor allem die Pikrinsäure, die die grösste Leitfähigkeit aufweist, zu den letzteren einige substituierte Benzoesäuren.

Mit der Leitfähigkeit geht die katalytische Wirkung der Säuren, die an der Umlagerung des Diazoamidotoluols studiert wurde, Hand

[1]) *o*-Phtalsäuremonomethylester scheint eine Ausnahme von der allgemeinen Regel zu bilden, dass Säuren, die in wässeriger Lösung stark sind, sich auch in Basenlösung entsprechend verhalten. Nach den $\varkappa$-Werten ist der Ester in *p*-Toluidin eine sehr schwache Säure, während er nach Leitfähigkeitsmengen in wässeriger Lösung relativ stark sein soll.

in Hand. Wie dies schon früher an der Umwandlung des Diazoamidobenzols in Anilinlösung gezeigt wurde[1]), bewirken die verschiedenen Säuren die Umlagerung verschieden schnell. Der Zusammenhang zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit der katalysierenden Säure lässt sich aus Tabelle 124 ersehen, in der die Geschwindigkeitskonstanten mit der molekularen Leitfähigkeit der Säuren für 0·05 gewichtsnorm. Lösung zusammengestellt sind.

Tabelle 124.

Säure	$k_{0\cdot025}$	$k_{0\cdot05}$	$k_{0\cdot1}$	$k_{0\cdot2}$	λ_{20}	$\frac{\lambda_{20}}{k_{0\cdot05}}$
Pikrinsäure	0·00413	0·00926	0·0219	—	0·105	11·3
Bromwasserstoff	0·00355	0·00823	0·0169	—	0·048	5·8
Salpetersäure	0·00317	0·00683	0·0131	—	—	—
Chlorwasserstoff	0·00242	0·00516	0·0106	—	0·019	3·7
Salicylsäure	—	0·00142	0·00319	—	0·0046	3·2
1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure	—	0·00122	0·00295	—	—	—
o-Nitrobenzoesäure	—	0·00084[2])	0·00174	0·00390	0·0024	2·9
m-Nitrobenzoesäure	—	0·00027[2])	0·000622	0·00157	—	—
o-Brombenzoesäure	—	0·00026[2])	0·000612	0·00156	—	—

Die k-Werte werden mit abnehmender Leitfähigkeit immer kleiner, doch zeigt sich nicht Proportionalität, vielmehr nimmt das Verhältnis $\frac{\lambda_{20}}{k_{0\cdot05}}$ immer mehr ab, je mehr die Leitfähigkeit abnimmt.

Was die k-Werte, die G.K. bei variierenden Konzentrationen der Säuren, anbelangt, so herrscht, wie schon im ersten Abschnitt erwähnt, bei den Halogenwasserstoffen und der Salpetersäure angenähert Proportionalität zwischen G.K. und Katalysatorkonzentration, doch nicht vollständig. Bei Pikrinsäure und den substituierten Benzoesäuren ist ein deutlicher Anstieg der Konstanten mit wachsender Säurekonzentration zu bemerken. Die empirischen Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und G.K. ausdrücken, sind schon oben besprochen.

Der Parallelismus zwischen G.K. und Leitfähigkeit würde auf eine Abhängigkeit der ersteren Grösse von der Ionenkonzentration deuten. Eine Berechnung der letzteren lässt sich bei dem eigentümlichen Verhalten der Elektrolyte in Basenlösung nicht vornehmen. Hier tritt, wie schon bei Gelegenheit der Leitfähigkeitsversuche er-

[1]) Z. physikal. Chem. **110**, 251. 1924. [2]) Extrapolierte Werte.

wähnt ist, in hohem Masse die schon früher an basischen Lösungsmitteln beobachtete Eigenheit auf, dass die molekularen Leitfähigkeiten mit wachsender Verdünnung nicht zu-, sondern abnehmen, bis ein Wendepunkt erreicht ist, von dem an normale Verhältnisse eintreten. Bei der Lösung von $C_7H_7NH_2, HBr$ in *p*-Toluidin z. B. scheint, wie aus den Daten der Tabelle 75 hervorgeht, dieser Wendepunkt nahe bei der Konzentration 0·025 zu liegen, denn zwischen den Leitfähigkeiten 0·05 und 0·025 ist die Abnahme nur gering.

Will man sich eine Vorstellung bilden, wie die Gleichgewichtsverhältnisse in einer *p*-Toluidinlösung sind und wie sich die Stärke einer Säure geltend machen wird, so ist zunächst folgendes zu berücksichtigen: *p*-Toluidin ist eine relativ starke Base, und dies zeigt sich nicht nur durch sein Verhalten gegenüber Säuren in Lösungsmitteln wie Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, sondern auch in unverdünntem Zustand. Die Konstante $\varkappa$ bei der Verteilung einer Säure zwischen *p*-Toluidin und einer anderen Base fällt nämlich viel kleiner aus als bei Verteilung derselben Säure zwischen Anilin oder *m*-Chloranilin und derselben fremden Base. Anilin und *m*-Chloranilin sind auch in gelöstem Zustand viel schwächer basisch als *p*-Toluidin. Vergleicht man aber die Leitfähigkeiten ein und derselben Säure, z. B. HBr, in den genannten drei aromatischen Basen, so zeigt es sich, dass die Leitfähigkeit in umgekehrtem Verhältnis zu der Stärke des basischen Lösungsmittels steht, wie dies auch nach den Grössen der Dielektrizitätskonstanten der drei Basen, etwa 3 für *p*-Toluidin, 7·3 für Anilin und 13 für *m*-Chloranilin zu erwarten ist. In *m*-Chloranilin ist, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden soll, die Leitfähigkeit am grössten, in *p*-Toluidin am kleinsten.

Löst man eine Säure (Konzentration b) in einer dieser Basen auf, so wird je nach der Stärke der Säure ein grösserer oder kleinerer Teil derselben in Salz übergehen, dieses wird die Konzentration η haben. Man hat also in der Lösung ($b - \eta$) freie Säure, und wenn man von dem Teil des Salzes, der elektrolytisch gespalten ist, absieht, so ist $\eta = b\frac{K_S}{1+K_S}$ · K_S ist eine Konstante, die die Stärke der Säure, deren Tendenz, ein Wasserstoffatom an eine Base abzugeben, ausdrückt. Beim *p*-Toluidin ist, nach den geringen Leitfähigkeiten zu schliessen, der elektrolytisch gespaltene Anteil sehr klein, man wird nur mit der freien Säure und dem Salz zu rechnen haben. Des letzteren Konzentration wird um so grösser sein, je stärker die Säure ist. Es

ist nun möglich, dass das Toluidinsalz als solches der hauptsächliche Katalysator ist. Das Ion $C_7H_7NH_3^{\cdot}$ wird zwar auch katalytisch wirksam sein, doch seine Konzentration ist möglicherweise zu klein, als dass es mehr als eventuell einen kleinen Zuwachs zur Umlagerungsgeschwindigkeit bringen kann.

Für die verchiedenen Annahmen, was in p-Toluidinlösungen das Ion ist, sprechen folgende Beobachtungen und Überlegungen:

Das Gleichgewicht zwischen dem Salz, der freien Base und der freien Säure, d. h. der Säure, die nicht an die zum Toluidin zugesetzte Base gebunden ist, wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$\varkappa = \frac{a - \xi}{\xi(b - a + \xi)}\text{ [1]},$$

worin a die Konzentration der zum Toluidin zugesetzten Base, b die Konzentration der zugesetzten Säure bedeutet. $a - \xi$ ist die Konzentration des Salzes, ξ die freie Base, $b - a + \xi$ die nicht an die Base gebundene Säure. Ein Teil η der Säure ist, wie oben erwähnt, an p-Toluidin gebunden. Ist nun K_B die für die Base charakteristische Affinitätskonstante, K_S die der jeweilig angewandten Säure entsprechende, so kommt man zu folgendem Ausdruck:

$$\varkappa = \frac{K_B \cdot K_S}{1 + K_S} = \frac{a - \xi}{\xi(b - a + \xi)}.$$

$\varkappa$ wird für ein und dieselbe im p-Toluidin gelöste Base um so grösser ausfallen, je grösser K_S, je stärker also die angewandte Säure ist.

Bei den kryoskopischen Versuchen ist es, wie oben auseinandergesetzt, ξ, die freie Base, die durch die Gefrierpunktdepression bestimmt wird, und daraus wird dann die Konzentration des Salzes und der freien Säure berechnet.

Bei den reaktionskinetischen Versuchen wird zuerst, um die Gleichgewichte berechnen zu können, die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die reine Säure, bzw. ihr p-Toluidinsalz die Umlagerung des Diazoamidotoluols bewirkt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration wird bestimmt, und dann wird die Rückdrängung der Geschwindigkeit durch Basezusatz gemessen. Auf diese Weise findet man ξ, die freie wirksame Säure. Nun ist die Frage, was ist der Katalysator, der die Umsetzung bewirkt? Ist es das Toluidinsalz oder ist es das Ion $C_7H_7NH_3^{\cdot}$? Die oben erwähnte Beziehung zwischen G.K. und Leitfähigkeit (siehe Tabelle 124) würde auf eine Ionen-

[1]) Formulierung für die kryoskopischen Versuche.

wirkung deuten. Man hätte sich vorzustellen, dass $C_7H_7NH_3^{\cdot}$ der Katalysator ist, so wie bei der Esterbildung das Ion (Alkohol $H^{\cdot}$) wirksam ist.

Indessen finden sich Beobachtungen, die dagegen sprechen und das Salz als den wesentlichen Katalysator erscheinen lassen.

Die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten wird durch Zusatz eines stärkeren mit gleichem Ion zurückgedrängt. Bromwasserstoffsaures *p*-Toluidin ist den Leitfähigkeitsmessungen zufolge ein schwächer dissoziierter Elektrolyt als Trimethylphenyliumbromid. Vergleicht man die Umlagerungsgeschwindigkeit in den gleichzeitig angesetzten Versuchsreihen 17 und 19, wovon 17 0·1 norm. $C_7H_7NH_2$, HBr allein enthält, während in 19 ausserdem noch 0·1 norm. $C_6H_5N(CH_3)_3Br$ zugesetzt war, so findet man, dass so gut wie kein Unterschied in der G.K. auftritt ($k = 0{\cdot}0171$ in beiden Reihen). Dies spricht gegen die Annahme, dass das Ion $C_7H_7NH_3^{\cdot}$ der Katalysator sei, es wäre denn, man mache die Annahme, dass die beiden Bromide sich nicht gegenseitig in der Dissoziation beeinflussen, wie es in wässeriger Lösung der Fall ist. Da aber die beiden Salze stark verschiedene Leitfähigkeit zeigen, ist diese Annahme wenig wahrscheinlich. Es hat sich übrigens gezeigt, dass in Anilinlösung der Zusatz des quaternären Bromids die katalytische Wirkung des bromwasserstoffsauren Anilins nur ganz unbedeutend beeinflusst, während in *m*-Chloranilin unter analogen Verhältnissen eine deutliche Zurückdrängung der katalytischen Wirkung des bromwasserstoffsauren *m*-Chloranilins eintritt.

Ein anderes Argument, das gegen die Annahme einer Ionenwirkung spricht, wenigstens gegen eine ausschliessliche Ionenwirkung, ist die Form der Gleichgewichtsgleichung, wie sie sich aus den reaktionskinetischen Versuchen mit Mischungen einer Säure und einer Base ergibt. In allen diesen Versuchen ist $\varkappa$, die G.K., durch die Gleichung gegeben:

$$\varkappa = \frac{b - \xi}{\xi(a - b + \xi)}$$

d. h.

$$\varkappa = \frac{\text{Salz}}{\text{Säure} \cdot \text{Base}}.$$

Würde es sich um ausschliessliche Ionenwirkung handeln, so müsste bei so schwachen Elektrolyten die Gleichung lauten:

$$\varkappa = \frac{\text{Salz}^2}{\text{Säure} \cdot \text{Base}},$$

wie es sich nicht nur in wässeriger, sondern auch in äthyl- und methylalkoholischer Lösung gezeigt hat.

Man kann einwenden, dass hier ein Analogon zu dem Verhalten von Salzen starker Säuren bei der Hydrolyse in wässeriger Lösung vorliegt. Aber die obige Gleichung gilt auch bei Gemengen von schwachen Säuren mit Basen. Der Unterschied liegt nur in der Grösse von $\varkappa$.

Wie man aus den Versuchen in Abschnitt 3 sieht, ist die durch die reaktionskinetischen Versuche gegebene Gleichung in ihrer Form dieselbe, wie die aus den Gefrierpunkterniedrigungen abgeleitete. Der einzige Unterschied besteht darin, dass ξ bei den kryoskopischen Versuchen die freie Base bedeutet (ihre Konzentration wird ja durch die Gefrierpunkterniedrigung bestimmt), während bei den Geschwindigkeitsmessungen ξ die freie Säure ist, die an ihrer katalytischen Wirkung gemessen wird.

Formell sind die Gleichungen, die G.K., für die Verteilung einer Säure zwischen *p*-Toluidin und einer anderen Base gleich, ob nun das Gleichgewicht kryoskopisch oder reaktionskinetisch bestimmt ist. Indessen hat es sich gezeigt, dass die nach den beiden Methoden gewonnenen $\varkappa$-Werte meist nicht übereinstimmen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 125.

Säure	*s*-Kollidin		*as*-Kollidin		*α*-Picolin		*β*-Picolin	
	Kryosk.	Reaktions-kin.	Kryosk.	Reaktions-kin.	Kryosk.	Reaktions-kin.	Kryosk.	Reaktions-kin.
Salpetersäure	14·4	30·9	—	—	1·7	—	—	—
Bromwasserstoff	19·7	29·7	2·7	4·5	1·7	2·4	2·2	3·1
Chlorwasserstoff	9·6	23·6	1·6	4·9	1·0	—	1·5	—
Pikrinsäure	gross	30·0	6·1	5·0	2·0	1·7	—	—
Salicylsäure	16·0	20·2	1·7	3·8	2·2	—	2·1	—
1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure	11·4	19·2	—	—	2·5	—	—	—
o-Nitrobenzoesäure	6—9	19·5	—	—	—	—	—	—
m-Nitrobenzoesäure	5·4	7·8	—	1·9	—	—	—	—
o-Brombenzoesäure	4·4	5·6?	—	—	—	—	—	—
Benzoesäure	2·6	—	—	—	—	—	—	—
o-Phthalsäuremonomethylester	1·6	—	—	—	—	—	—	—

Wie zu ersehen, zeigen die auf so zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Konstanten das Gemeinsame, dass die ϰ-Werte symbat gehen. Sehen wir z. B. auf die Versuche mit *HBr*, so zeigt es sich bei Betrachtung der Horizontalreihe, dass sich die Stärke der Base, also K_B, in den nach beiden Methoden erhaltenen ϰ ausdrückt. Gehen wir etwa die unter *s*-Kollidin stehenden Vertikalreihen durch, so zeigt sich sowohl in der kryoskopischen, wie in der reaktionskinetischen Reihe, dass bei den starken Säuren ein grosses ϰ, bei den schwachen ein kleines ϰ auftritt. In beiden Fällen macht sich also K_S, die Stärke der Säure, geltend. Aber die nach beiden Methoden erhaltenen ϰ-Werte stimmen zahlenmässig nicht überein. Beinahe durchgängig sind die reaktionskinetischen ϰ grösser als die kryoskopischen.

Dies liesse sich auf verschiedene Ursachen zurückführen. Zunächst besteht ja nach den neueren Anschauungen nicht die vollständige Proportionalität zwischen Konzentration und Gefrierpunkterniedrigung, die der von uns angewandten Rechnungsart zugrunde gelegt ist. Dann ist auch zu berücksichtigen, dass die Basen eine stärkere Gefrierpunktdepression des *p*-Toluidin zeigen, wenn ausserdem Elektrolyte im Toluidin gelöst sind, wie aus den Versuchsreihen 98, 99 und 100 hervorgeht, in denen die Depression verschiedener Basen untersucht ist, während im Toluidin schon Trimethylphenyliumbromid gelöst ist. Dass ein Gemenge zweier Stoffe oft eine grössere Depression zeigt, als der Summe der einzelnen entspricht, ist ja für wässerige Lösungen schon lange bekannt. Eine zu grosse Depression bedeutet aber, dass ξ, die Konzentration der freien Base, zu gross gefunden wird, und dann fällt natürlich ϰ zu klein aus. Indessen verändert Einsetzen der in den genannten Tabellen angegebenen Depressionskonstanten die ϰ-Werte nicht in dem Grade, dass die reaktionskinetischen erreicht würden. Endlich ist auch die niedrigere Temperatur zu berücksichtigen.

Es wäre aber auch denkbar, dass die grösseren ϰ-Werte bei den reaktionskinetischen Versuchen darauf zurückzuführen sind, dass das Ion $C_7H_7NH_3^{\cdot}$, das ja nach den Leitfähigkeiten in den Lösungen anwesend sein muss, doch eine Rolle spielt, und dass dadurch der Unterschied der ϰ-Werte, die nach den zwei verschiedenartigen Methoden gewonnen sind, entsteht. Die Argumente, die gegen eine alleinige Ionenwirkung oder auch gegen eine Summierung der Wirkungen des Ions $C_7H_7NH^{\cdot}_3$ und des undissoziierten Toluidinsalzes sprechen, sind schon oben angeführt. Aber bei den eigentümlichen und noch nicht

genügend aufgeklärten Dissoziationsverhältnissen in basischen Lösungsmitteln ist es nicht ausgeschlossen, dass Argumente, die in wässerigen oder alkoholischen Lösungen beweisend sind, in diesen Fällen ihre Beweiskraft verlieren.

Es lässt sich wohl sagen, dass der Katalysator, der die Überführung der Diazoamidoverbindung in die Amidoazoverbindung bewirkt, die Verbindung einer Säure mit dem Lösungsmittel *p*-Toluidin ist. Hingegen muss es noch als ungewiss angesehen werden, ob dieses Salz als solches oder das darin enthaltene und daraus in Freiheit gesetzte Toluidinion $C_7H_7NH_3^{\cdot}$ der Katalysator ist, oder ob sowohl das Salz, wie auch das Ion die Umwandliung bewirken. Jedenfalls wird man nicht annehmen dürfen, dass bei der Umwandlung in basischem Lösungsmittel intermediär ein Diazosalz gebildet wird, das dann auf die freigewordene Base kernsubstituierend einwirkt. Dies wäre gerade so, wie wenn man die katalysierende Wirkung des Chlorwasserstoffs oder anderer Säuren in alkoholischen Lösungsmitteln darauf zurückführen wollte, dass sich intermediär ein Säurechlorid oder ein analoges Säurederivat bilde, das dann mit dem Alkohol zum Ester zusammentritt. Dass in wässerigen oder alkoholischen Lösungsmitteln Säuren aus Diazoamidoverbindungen Diazosalze abspalten, die dann eine Kernsubstitution bewirken können, ist schon lange bekannt, ebenso, dass bei der Darstellung von Diazoamidokörpern mit unbesetzter Parastellung immer eine kleine Menge Amidoazoverbindung entsteht. Die Gesetze der Kupplung von Diazoverbindungen mit Basen (es wurden der Einfachheit wegen tertiäre gewählt), habe ich schon vor mehr als 30 Jahren entwickelt[1]).

Zusammenfassung.

1. In geschmolzenem *p*-Toluidin gelöste Säuren zeigen analog ihrem Verhalten in wässeriger oder alkoholischer Lösung verschiedene Stärke. Dies zeigt sich:

a) durch die Leitfähigkeit, die zwar immer klein ist, aber doch bei den verschiedenen Säuren verschieden ist;

b) durch die verschiedene Geschwindigkeit, mit der die Säuren die Umlagerung des Diazoamidotoluols in den isomeren Amidoazokörper katalysieren;

---

[1]) Berl. Ber. **30**, 670, 2075. 1897. **32**, 355. 1899.

c) durch den verschiedenen Grad der Aminolyse, der Spaltung des Salzes aus Säure und der zugesetzten Base durch das basische Lösungsmittel, in diesem Fall *p*-Toluidin. In dem Gleichgewicht

$$\frac{\text{Salz}}{\text{Säure} \cdot \text{Base}} = \varkappa$$

fällt $\varkappa$ um so kleiner aus, je schwächer bei Anwendung ein und derselben Base die angewandte Säure ist. Dies zeigte sich:

c 1) bei den reaktionskinetischen Versuchen unter Anwendung eines Gemenges von Säure und Base, indem die relative Herabsetzung der Umwandlungsgeschwindigkeit durch den Basenzusatz um so kleiner wird, je schwächer die Säure sich sonst in anderen Lösungsmitteln zeigt;

c 2) bei den kryoskopischen Versuchen, indem der Gefrierpunkt der Lösung einer Säure in *p*-Toluidin durch Zusatz ein und derselben Base um so mehr herabgesetzt wird, je schwächer sich die Säure sonst zeigt.

2. Die bei den Versuchen angewandten Basen zeigen eine Tendenz zur Salzbildung, die ihrer Stärke in anderen Lösungsmitteln entspricht.

3. Die nach der reaktionskinetischen und der kryoskopischen Methode erhaltenen aminolytischen Konstanten $\varkappa$ fallen nicht zusammen. Die kryoskopischen sind fast durchgehend kleiner als die reaktionskinetisch gewonnenen, die Konstanten gehen aber symbat.

4. Die Frage, ob bei der Umwandlung des Diazoamidokörpers in einen Amidoazokörper das Toluidinsalz oder das Toluidinion oder alle beide der Katalysator sind, lässt sich durch die hier mitgeteilten Versuche nicht entscheiden.

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium.
Juni 1929.

Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen in Mehrstoffsystemen.

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 26. 7. 29.)

Es werden Messungen der Oberflächenspannung für die wässrigen Lösungen von Anilin + Phenol mitgeteilt und hieraus die in der Grenzfläche Wasser/Luft adsorbierten Mengen der einzelnen Bestandteile berechnet. Innerhalb gewisser Grenzen befördert die Gegenwart des einen Bestandteils die Adsorption des anderen. Die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander ist in diesem Falle nicht zu vernachlässigen.

Für die LANGMUIRsche Adsorptionstheorie[1]) ist charakteristisch, dass die Wechselwirkung der adsorbierten Molekeln untereinander im allgemeinen nur im Sinne der Raumversperrung in Rechnung gestellt wird. Die anziehenden Kräfte der adsorbierten Moleküle untereinander, die z. B. in der Theorie von M. POLANYI[2]) eine wesentliche Rolle spielen, bleiben hingegen unberücksichtigt. Es ist bekannt, dass die LANGMUIRsche Berechnungsweise mit der Erfahrung teilweise in gutem Einklang steht und hierdurch die (näherungsweise) eingeführten Annahmen gerechtfertigt werden.

Tatsächlich sind die Kräfte zwischen den einzelnen adsorbierten Molekülen auch an glatten Oberflächen durchaus nicht immer zu vernachlässigen. Das geht z. B. ohne weiteres daraus hervor, dass in gewissen Fällen der Quotient von adsorbierter Menge a und Konzentration c in der Lösung $\left(=\frac{a}{c}\right.$, quasi Verteilungskoeffizient) mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche steigt, während unter den vereinfachenden Annahmen der LANGMUIRschen Theorie stets eine Abnahme zu erwarten ist. Im einzelnen hat unter anderen A. FRUMKIN[3]) diesen Fall für die Adsorption von Fettsäuren in der Oberfläche Wasser—Luft theoretisch und experimentell untersucht.

---

[1]) J. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848. 1917. Vgl. auch H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 175. Leipzig 1923. E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 153ff. Leipzig 1928. [2]) M. POLANYI, Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 55. 1916. Vgl. auch F. GOLDMANN und M. POLANYI, Z. physikal. Chem. **132**, 321. 1928. [3]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. **116**, 471. 1925. Vgl. auch N. K. ADAM, Proc. Royal Soc., London A **99**, 336. 1921; **101**, 452, 516. 1922.

Bei der Adsorption mehrerer Stoffe nebeneinander an dem gleichen Adsorbens werden nach der Behandlungsweise von LANGMUIR die spezifischen Wechselwirkungen der verschiedenen adsorbierten Molekeln untereinander ebenfalls nicht in Rechnung gezogen. Die adsorbierten Mengen werden lediglich dem jeweils noch unbedeckten Teil der Oberfläche proportional gesetzt. Je grösser die von einem ersten Stoff bedeckte Oberfläche ist, desto geringer sollte also die Adsorption eines zweiten Stoffes sein.

Gerade das umgekehrte Verhalten wird für die Adsorption von Phenol und Anilin in der Grenzfläche Wasser—Luft gefunden, wie die nachfolgende Untersuchung zeigt. Bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen wird um so mehr Phenol adsorbiert, je grösser die gleichzeitig adsorbierte Anilinmenge ist, und umgekehrt steigt auch die Adsorption des Anilins durch die gleichzeitig Adsorption von Phenol.

Die Untersuchungen wurden speziell an der Grenzfläche Wasser—Luft vorgenommen, um mit einer eindeutig definierten und reproduzierbaren Oberfläche zu arbeiten. Deshalb wurde von der Verwendung pulverförmiger Adsorbentien, z. B. Kohle, abgesehen. Die adsorbierten Mengen lassen sich für die Grenzfläche Wasser—Luft allerdings nicht unmittelbar bestimmen, wohl aber aus der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung σ berechnen. Allgemein gilt nach GIBBS für konstante Temperatur und konstanten Druck die Beziehung[1]):

$$d\sigma = -\mathfrak{a}_2\,d\mu_2 - \mathfrak{a}_3\,d\mu_3 \cdots \tag{1}$$

Hierin bedeuten $\mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3, \ldots$ die pro cm² adsorbierten Mengen der gelösten Stoffe 2, 3, ... und $\mu_2, \mu_3, \ldots$ deren chemische Potentiale. Wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, die sich genügend ideal verhalten, kann speziell gesetzt werden:

$$d\mu_2 = RT d\ln c_2;\quad d\mu_3 = RT d\ln c_3;\ \cdots \tag{2}$$

(R Gaskonstante, T absolute Temperatur, $c_2, c_3, \ldots$ Konzentrationen der Stoffe 2, 3, ...). Dann folgen aus (1) die Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_{c_3} = -\frac{\mathfrak{a}_2}{c_2}\cdot RT;\quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_3}\right)_{c_2} = -\frac{\mathfrak{a}_3}{c_3}\cdot RT. \tag{3}$$

Die Oberflächenspannung von Lösungen, sowie deren Änderung mit der Konzentration ist leicht zu messen. Hierfür wurde die Methode des maximalen Blasendrucks benutzt, im wesentlichen in der Anord-

[1]) Vgl. z. B. H. CASSEL, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 104. Berlin 1927. Die adsorbierte Menge des Lösungsmittels (Stoffindex 1) ist hierbei zwecks Normierung der Grenzfläche gleich Null gesetzt.

nung von H. W. WHATMOUGH[1]). Nachdem mit Hilfe eines Windkessels der Druck (etwa 100 cm Wasser) in der kapillaren Spitze, aus der die Blasen in die zu untersuchende Flüssigkeit austreten sollen, annähernd erreicht war, erfolgte die Feineinstellung durch Variation der Eintauchtiefe. Die Oberflächenspannung ist proportional dem Überdruck im Innern der Kapillare vermindert um den hydrostatischen Druck entsprechend der jeweiligen Eintauchtiefe. Da nur Relativmessungen gegenüber reinem Wasser (Oberflächenspannung σ_0, entsprechender Überdruck p_0) vorgenommen wurden, so gilt für die relative Erniedrigung der Oberflächenspannung:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{p_0 - p}{p_0},$$

wobei p den jeweils beobachteten Überdruck bedeutet.

Die Temperatur betrug 17°. Das benutzte Wasser war vorher über Permanganat destilliert worden. Phenol wurde durch gewöhnliche Destillation gereinigt, ebenso zunächst das Anilin, letzteres aber anschliessend nochmals im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe destilliert, da erst hierdurch eine farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Tabelle 1.

Konzentration an Anilin (Mol/Liter)	Relative Erniedrigung der Oberflächenspannung bei einer Konzentration an Phenol von (Mol/Liter):				
	0·00	0·02	0·04	0·06	0·08
0·00	0·000	0·029	0·059	0·091	0·120
0·02	0·016	0·047	0·083	0·115	0·146
0·04	0·032	0·074	0·113	0·142	0·171
0·06	0·059	0·104	0·140	0·168	0·191
0·08	0·088	0·134	0·167	0·193	0·216

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Genauigkeit wird auf ein bis zwei Einheiten der letzten angegebenen Dezimale geschätzt.

Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung im BECKMANN-Apparat wurde nachgewiesen, dass die Lösungen von Phenol und Anilin in Wasser, auch bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Stoffe und sogar bei noch höherer Konzentration als hier benutzt, sich praktisch ideal verhalten (vgl. Tabelle 2). Insbesondere ist also eine Wechselwirkung von Phenol und Anilin innerhalb der Lösung nicht nachweisbar.

---

[1]) W. H. WHATMOUGH, Z. physikal. Chem. **39**, 129. 1902.

Tabelle 2.

Konzentration an		Gefrierpunktserniedrigung in °C	
Phenol (Mol/Liter)	Anilin (Mol/Liter)	beob.	ber. für ideales Verhalten der Lösung
0·20	—	0·376	0·372
—	0·20	0·367	0·372
0·10	0·10	0·367	0·372

Somit gelten die speziellen Beziehungen (3), die näherungsweise auch als Differenzengleichungen geschrieben werden können. Hieraus wurden die adsorbierten Mengen von Phenol ($\mathfrak{a}_2$) und Anilin ($\mathfrak{a}_3$) bzw. die noch charakteristischeren Quotienten von adsorbierter Menge durch zugehörige Konzentration des adsorbierten Stoffes berechnet[1]). Die Werte $\frac{\mathfrak{a}_2}{c_2}$ und $\frac{\mathfrak{a}_3}{c_3}$ sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Sie haben die Dimension: $\frac{\text{Mol/cm}^2}{\text{Mol/Liter}}$.

Tabelle 3.

Konzentration an Anilin (Mol/Liter)	Werte von $\frac{\mathfrak{a}_2}{c_2} \cdot 10^9$ für Phenol bei einer Konzentration an Phenol von (Mol/Liter): 0·01	0·03	0·05	0·07
0·00	4·3	4·6	4·8	4·4
0·02	4·7	5·5	4·9	4·7
0·04	6·3	5·9	4·4	4·3
0·06	6·9	5·5	4·2	3·5
0·08	7·0	4·9	4·0	3·4

Aus Tabelle 3 ist zunächst ersichtlich, dass die $\frac{\mathfrak{a}_2}{c_2}$-Werte für Phenol bei konstanter Phenolkonzentration $c_2 = 0{\cdot}01$ bei Zusatz von Anilin erheblich ansteigen. Für grössere Phenolkonzentrationen treten Komplikationen ein, indem der Einfluss der Raumversperrung (Sättigung der Oberfläche) überwiegt.

[1]) Für die Oberflächenspannung des reinen Wassers wurde der Wert $\sigma_0 = 72{\cdot}96$ (erg/cm²) bei 17° C benutzt. Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl,. S. 198. Berlin 1923.

Tabelle 4.

Konzentration an Phenol (Mol/Liter)	Werte von $\frac{a_3}{c_3} \cdot 10^9$ für Anilin bei einer Konzentration an Anilin von (Mol/Liter): 0·01	0·03	0·05	0·07
0·00	2·3	2·5	4·1	4·3
0·02	2·8	4·1	4·6	4·5
0·04	3·6	4·6	4·1	4·0
0·06	3·6	4·1	3·9	3·8
0·08	3·9	3·7	3·1	3·7

In Tabelle 4 ist bemerkenswert, dass die $\frac{a_3}{c_3}$-Werte für Anilin in Lösungen ohne Phenolzusatz mit steigender Konzentration an Anilin zunehmen. Hier liegt somit ein Analogiefall zu den von A. FRUMKIN[1]) untersuchten Fettsäurelösungen vor. Im übrigen wird auch hier die Adsorption des Anilins durch Phenol gesteigert, wie insbesondere ein Vergleich innerhalb der ersten Vertikalreihe (Anilinkonzentration $c_3 = 0{\cdot}01$) zeigt.

Qualitativ kann man die gefundenen Effekte durch folgende Überlegungen verstehen. Als Adsorptionsarbeit sei der negative Wert des mittleren Potentials der Adsorptionskräfte bezeichnet, d. h. die im Mittel aufzuwendende Arbeit, um eine Molekel des adsorbierten Stoffes von der Grenzfläche in das Innere der Lösung zu überführen, wobei die arbeitsleistenden Kräfte am Einzelmolekül selbst angreifen sollen. Zu dem Grenzwert der Adsorptionsarbeit des Phenols $\varphi_2^{(0)}$ für verschwindend geringe adsorbierte Mengen kommen im allgemeinen noch zwei Zusatzbeträge hinzu.

1. Für die Wechselwirkung zweier Phenolmoleküle in der Adsorptionsschicht untereinander[2]). Analog dem Glied $-\frac{a}{v}$ in dem VAN DER WAALSschen Ausdruck für die Gesamtenergie eines Gases soll das Zusatzglied, das die mittlere Erhöhung der Adsorptionsarbeit darstellt, proportional der adsorbierten Phenolmenge gesetzt werden ($= a_2 \psi_{22}$)[3]), was zum mindesten für kleine Phenolmengen als brauchbare Näherung anzusehen ist. Das Zusatzglied ist als positiv anzunehmen, wenn man die für das Lösungsinnere geltenden Erfahrungen (negative Mischungs-

---

[1]) A. FRUMKIN, loc. cit. [2]) Inwieweit man in diesem Fall von Assoziation sprechen will, mag dahingestellt bleiben. [3]) Vgl. auch A. FRUMKIN, loc. cit., S. 474, Anm. 1.

wärme, Entmischungstypus des Systems Wasser—Phenol) auf die Adsorptionsschicht überträgt.

2. Für die Wechselwirkung zwischen Phenol und Anilin innerhalb der Adsorptionsschicht[1]). Das entsprechende Zusatzglied lautet analog zu 1: $\mathfrak{a}_3 \psi_{23}$. Auch dieses Glied ist als positiv anzunehmen. Denn für das flüssige Gemisch Anilin—Phenol ist bekannt, dass positive Wechselwirkungskräfte zwischen den Komponenten vorhanden sind, d. h. dass Phenolmoleküle eine kleinere potentielle Energie aufweisen, wenn sie von Anilin an Stelle von Phenol umgeben sind (und analog auch für Anilin). Im festen Zustand ist auch eine Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 bekannt. Aus der genaueren Analyse des Schmelzdiagramms[2]) folgt allerdings, dass diese Verbindung in der flüssigen Phase weitgehend dissoziiert ist. Die Wechselwirkung in der flüssigen Phase ist verhältnismässig schwach[3]).

Insgesamt ergibt sich also für die Adsorptionsarbeit des Phenols:

$$\varphi_2 = \varphi_2^{(0)} + \mathfrak{a}_2 \psi_{22} + \mathfrak{a}_3 \psi_{23}. \tag{4}$$

Nach dem üblichen Ansatz ergibt sich für die adsorbierte Menge unter gleichzeitiger Berücksichtigung der „Raumversperrung" durch einen Faktor $\left(1 - \frac{\mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3}{\mathfrak{a}_{\max}}\right)$, wobei $a_{\max}$ den oberen Grenzwert der adsorbierten Menge im Sättigungszustand[4]) und K eine Konstante bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathfrak{a}_2}{c_2} &= K\left(1 - \frac{\mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3}{\mathfrak{a}_{\max}}\right) \cdot e^{\frac{\varphi_2^{(0)} + \mathfrak{a}_2 \psi_{22} + \mathfrak{a}_3 \psi_{23}}{kT}} \\ &\cong K\left(1 - \frac{\mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3}{\mathfrak{a}_{\max}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\mathfrak{a}_2 \psi_{22}}{kT} + \frac{\mathfrak{a}_3 \psi_{23}}{kT}\right) \cdot e^{\frac{\varphi_2^{(0)}}{kT}} \\ &\cong K\left\{1 - \frac{\mathfrak{a}_2}{\mathfrak{a}_{\max}} \cdot \left(1 - \frac{\psi_{22}\,\mathfrak{a}_{\max}}{kT}\right) - \frac{\mathfrak{a}_3}{\mathfrak{a}_{\max}} \cdot \left(1 - \frac{\psi_{23}\,\mathfrak{a}_{\max}}{kT}\right)\right\} \cdot e^{\frac{\varphi_2^{(0)}}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

---

[1]) Auch hier bleibt gleichgültig, ob man von einer Molekülverbindung sprechen will. [2]) R. KREMANN, Wiener Monatshefte für Chemie **28**, 919. 1907. Vgl. auch R. KREMANN und R. EHRLICH, Wiener Monatshefte f. Chemie **28**, 831. 1907. [3]) Zu diesem Schluss führt auch eine allgemeinere Auswertung des Schmelzdiagramms (vgl. W. SCHOTTKY, unter Mitarbeit von H. ULICH, und C. WAGNER, Thermodynamik, S. 400ff. Berlin 1929) und Einführung der VAN DER WAALSschen Theorie der binären Gemische. [4]) Im Sinne der Theorie von LANGMUIR. Über andre Ansätze zur Berücksichtigung der Raumversperrung vgl. M. VOLLMER und P. MAHNERT, Z. physikal. Chem. **115**, 239. 1925; M. VOLLMER, Z. physikal. Chem. **115**, 253. 1925; A. FRUMKIN, loc. cit. — Wegen der annähernd gleichen Grösse der einzelnen Moleküle kann die maximal zu adsorbierende Menge $\mathfrak{a}_{\max}$ für Phenol und für Anilin gleich gesetzt werden.

Eine analoge Gleichung gilt für die Adsorption des andern Bestandteils. Wie man aus der Reihenentwicklung der e-Potenz sieht, ist ein Ansteigen des Quotienten $\frac{a_2}{c_2}$ mit wachsender Konzentration c_2 zu erwarten, wenn das Wechselwirkungsglied ψ_{22} genügend gross ist $\left(\frac{\psi_{22}\, a_{\max}}{kT} > 1\right)$. Für Phenol ist ein derartiger Effekt nicht sicher feststellbar. Auf die Verhältnisse beim Anilin wurde bereits bei Besprechung von Tabelle 4 hingewiesen $\left(\frac{a_3}{c_3}\right.$ wächst mit steigendem $\left.c_3\right)$. Der Ansatz hierfür ist von A. FRUMKIN bereits in ungefähr gleicher Weise gemacht worden und eingehend in seinen Folgerungen diskutiert worden. Insbesondere ist dort die Analogie der homogenen Phase und Adsorptionsschicht hinsichtlich der VAN DER WAALSschen Gleichung näher ausgeführt. Statt des hier eingeschlagenen Weges hätte man übrigens auch direkt von einem Analogon zur VAN DER WAALSschen Gleichung der binären Gemische ausgehen können.

Weiterhin ist aber auch ersichtlich, dass bei genügender Grösse der Glieder für die Wechselwirkung verschiedenartiger Moleküle untereinander $\left(\frac{\psi_{23}\, a_{\max}}{kT} > 1\right)$ eine Beförderung der Adsorption des Phenols durch die Gegenwart von Anilin und umgekehrt stattfinden kann.

Man könnte daran denken, diese Überlegungen auch zahlenmässig auszuwerten, indem man die Zusatzglieder in der Adsorptionsarbeit aus Daten abschätzt, die für die Wechselwirkung im Innern der Phasen gelten. Da die betreffenden Moleküle keine Kugelsymmetrie haben und im übrigen die gefundenen Effekte verhältnismässig klein sind, erscheint jedoch eine derartige Rechnung allzu roh.

Allgemein dürfte mit einer Steigerung der Adsorption durch Zusätze zu rechnen sein, wenn entsprechende Wechselwirkungskräfte zwischen dem eigentlichen Adsorptiv und dem Zusatz einerseits und zwischen Zusatz und Adsorbens anderseits, vorhanden sind. Welcher Art diese Kräfte sind, kann dahingestellt bleiben. Bei dem hier behandelten Beispiel kommt wohl dem Gegensatz Säure—Base eine wesentliche, wenn auch vielleicht nicht ausschlaggebende Bedeutung zu.

[1]) Loc. cit.

Als Beispiel für die Übertragung der hier gemachten Erfahrungen auf andre Systeme sei erwähnt, dass Pyridin aus äthylalkoholischer Lösung an Kohle verhältnismässig schwach adsorbiert wird und dass Zusatz von Salizylsäure eine erhebliche Steigerung bewirkt. Die praktische Bedeutung liegt auf der Hand. Um z. B. schwach adsorbierbare Basen aus einer Lösung zu entfernen, empfiehlt es sich hiernach, einen Adsorptionsversuch unter Zusatz von organischen Säuren zu machen. Nicht unwesentlich hierbei ist allerdings, dass die Konzentration des Zusatzes richtig bemessen wird, da bei zu grossem Überschuss auch eine Adsorptionsverdrängung zu erwarten ist (vgl. Tabelle 3 und 4).

Jena, Phys.-chem. Abtlg. des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Der Einfluss indifferenter Gase auf den thermischen Ozonzerfall.

Von

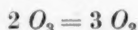
E. H. Riesenfeld und E. Waßmuth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 29.)

Die vorliegende Arbeit bringt einen Beitrag zu der allgemeinen Frage, in welcher Weise Gasreaktionen durch indifferente Gase bei hohen Gesamtdrucken (zwischen 100 und **1000** mm *Hg*) beeinflusst werden.

Der Ozonzerfall erscheint zunächst als besonders durchsichtig, da neben dem Ausgangsstoff Ozon nur noch Sauerstoff als Reaktionsprodukt auftritt, der keinen Anlass zu einer Nebenreaktion gibt. Eine Komplikation der Versuchsergebnisse kommt, wie als erste die Arbeit von RIESENFELD und BOHNHOLTZER[1]) klar erkennen lässt, in der der Zerfall von konzentriertem Ozon untersucht wurde, dadurch zustande, dass neben dieser bimolekularen Hauptreaktion:



$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

eine vom Partialdruck der anwesenden Gase abhängige Reaktion erster Ordnung einhergeht, von der noch nicht feststeht, ob sie homogen oder eine Wandreaktion ist. Da die Versuchsergebnisse bis zu der erwähnten Arbeit rechnerisch als bimolekular ausgewertet wurden, sind durch Vernachlässigung der monomolekularen Reaktion widersprechende Ergebnisse gefunden worden:

Während auf der einen Seite JAHN[2]) und TOLMAN und WULF[3]) eine starke, PERMAN und GREAVES[4]) und GRIFFITH und MC KEOWN[5]) eine weniger ausgesprochene Hemmung durch Sauerstoff angenommen haben, fanden andererseits CHAPMAN und JONES[6]) und auch RIESENFELD und BOHNHOLTZER[7]), dass die bimolekulare Reaktion vom Sauerstoffdruck unabhängig ist.

Der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war demnach der, zunächst diese Versuche mit konzentriertem Ozon und wechselnden

---

[1]) RIESENFELD und BOHNHOLTZER, Z. physikal. Chem. **130**, 241. 1927.
[2]) JAHN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **48**, 260. 1906.
[3]) TOLMAN und WULF, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1183, 1202, 1650. 1927.
[4]) PERMAN und GREAVES, Proc. Royal Soc., London *A* **80**, 353. 1908.
[5]) GRIFFITH und MC KEOWN, J. Chem. Soc. London **127**, 2086. 1925.
[6]) CHAPMAN und JONES, J. Chem. Soc. London **97**, 2463. 1910; **99**, 1811. 1911.
[7]) RIESENFELD und BOHNHOLTZER, loc. cit.

Mengen Sauerstoff zu wiederholen. Nachdem so der reine Ozonzerfall sichergestellt worden war, sind noch andere indifferente Gase (He, Ar, N_2, CO_2) zugesetzt worden, deren Wirkung auf die bimolekulare und monomolekulare Reaktion analog zum Sauerstoff getrennt untersucht wird. Die hierüber vorliegenden Versuche von GRIFFITH und MC KEOWN und RIESENFELD und BOHNHOLTZER sind nämlich zum Teil einander widersprechend und auch nicht eindeutig; sie lassen zunächst nicht erkennen, ob die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die spezifische Wirkung der Zusatzgase oder auf irgendwelche verunreinigenden Stoffe, die stark katalytisch wirken, zurückzuführen sind. Die Widersprüche in den beiden Arbeiten rühren vermutlich von der verschieden guten Reinigung der Zusatzgase her. Da der Ozonzerfall gegen Katalysatoren besonders empfindlich ist, war die wichtigste experimentelle Aufgabe die Reindarstellung der angewandten Gase.

Versuchsanordnung.

Messapparatur.

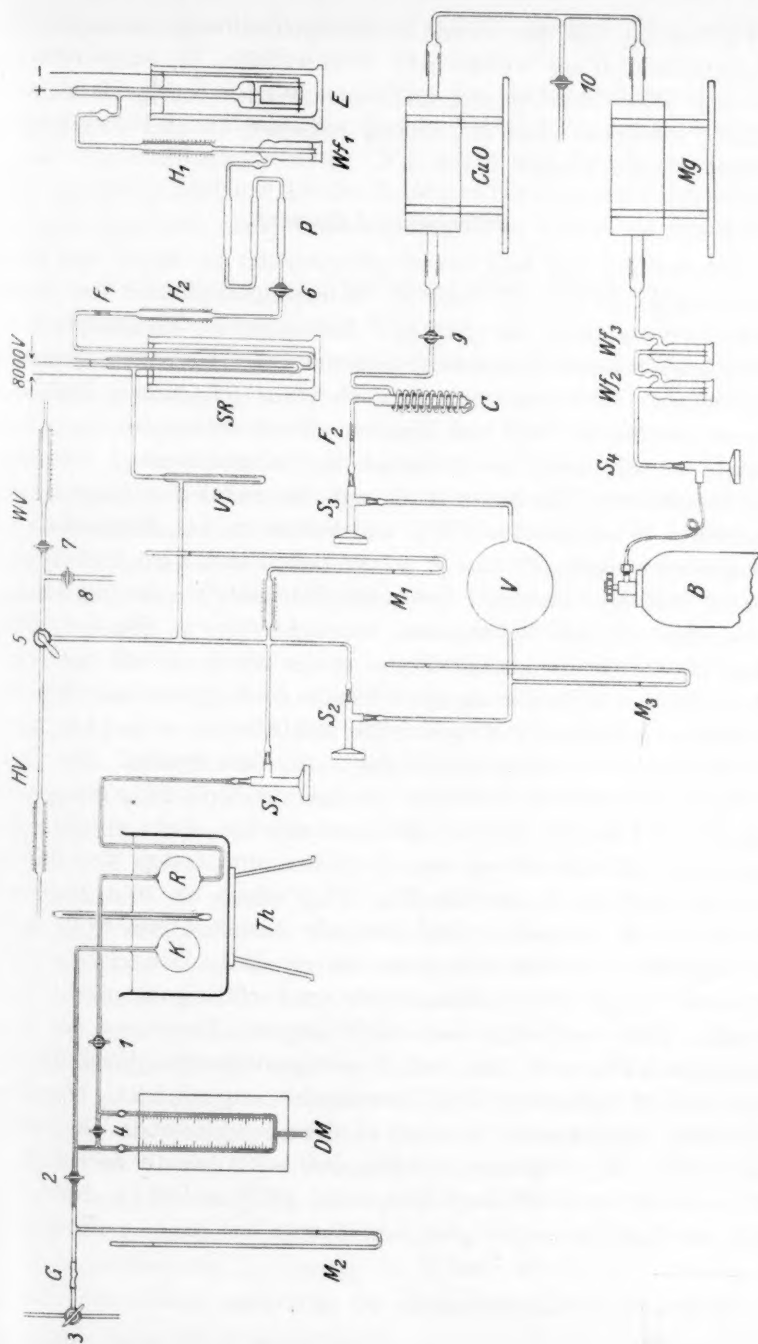
Die Versuche wurden nach der statischen Methode[1]) ausgeführt, die sich besonders deshalb gut bewährt, weil aus dem Gang des ganzen Reaktionsverlaufes die für den Ozonzerfall besonders wesentliche Sauberkeit der angewandten Gase erkennbar wird.

Reaktionsgefäss (R) und Kompensationsgefäss (K), Kugeln aus Fischerglas von ungefähr 200 cm³ Inhalt, konnten in dem 15 Liter fassenden Wasserthermostaten (Th) durch elektrische Regulierung auf $^1/_5{}^\circ$ genau bei 90° bzw. 100° C gehalten werden. Durch etwa 1·5 mm weite Kapillaren standen sie beide mit dem Schwefelsäuredifferentialmanometer (DM) von derselben lichten Weite in Verbindung, das eine Messlänge von 32 cm hatte. Es konnte durch Kapillarhahn (*4*) kurz geschlossen werden. Das Reaktionsgefäss wurde vom Differentialmanometer durch Kapillarhahn (*1*), von der präparativen Apparatur durch Messingventil (S_1) abgeschlossen[2]).

Kompensationsgefäss und Differentialmanometer standen durch Kapillarhahn (*2*) mit dem geschlossenen Quecksilbermanometer (M_2)

---

[1]) Beschrieben in den Arbeiten von JAHN, PERMAN und GREAVES, GRIFFITH und KEOWN, RIESENFELD und BOHNHOLTZER, loc. cit. [2]) Die in dieser Arbeit benutzten Messingventile wurden von Herrn Prof. Dr. F. SIMON ausgearbeitet und im hiesigen Institut gebaut. Sie haben sich durch Dichtigkeit bewährt. Für das Ozon im besonderen haben sie vor Glashähnen mit Fett- oder Phosphorsäureschmierung den Vorzug der Sauberkeit, die Vorbedingung zum Gelingen der Versuche ist.



E
Wf1
H1
P
F1
H2
6
8000V
SR
CuO
10
Mg
9
C
F2
Wf3
Wf2
S4
S3
Vf
WV
7
8
5
M1
V
B
M3
S2
HV
S1
R
K
Th
1
4
DM
2
G
M2
3

Fig. 1.

in Verbindung, das den Druck im Kompensationsgefäss angab. Der Kompensationsdruck wurde über Dreiweghahn (*3*) eingestellt, der mit einer Wasserstrahlpumpe und einem Wasserstrahlgebläse in Verbindung stand, so dass der Druck zwischen 12 und 1200 mm *Hg* variiert werden konnte.

Präparative Apparatur.

Sie bestand aus dem Sauerstoffentwickler (*E* bis *6*), der Ozonisationsanlage (6 bis *Vf*) und der Reinigungsapparatur der Zusatzgase. Der anodisch aus 15%iger Kalilauge im Elektrolyseur (*E*) entwickelte Sauerstoff wurde in einer 1 Liter fassenden Glasglocke aufgefangen. Nachdem er in dem Heizrohr (H_1) durch Palladiumasbest von 200 bis 300° von Wasserstoff befreit worden war, durchströmte er mit einer Geschwindigkeit von höchstens 1 Liter-Atm. pro Stunde zur Trocknung drei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen (Wf_1) und Schichten von Natronkalk und Phosphorpentoxyd (*P*) von je 40 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Sodann trat der Sauerstoff durch Kapillarhahn (6), der die Ozonisationsanlage und den Elektrolyseur voneinder trennte. Die Schmierung dieses Hahnes ist die einzige Stelle, an der der Sauerstoff mit organischer Substanz in Berührung kam. Um die Bildung von leichtflüchtigen Oxydationsprodukten des Hahnfettes möglichst zu vermeiden, musste die Diffusion von Ozon zum Hahn verhindert werden. Der Sauerstoff passierte deshalb, andererseits auch zur Zerstörung mitgeführter organischer Dämpfe, das mit Bimssteinstücken dicht gefüllte Heizrohr (H_2). Zur Befreiung von Tröpfchen und festen Teilchen trat er schliesslich durch ein Glasfilter (F_1) von 5 bis 10 μ Porenweite (SCHOTT und Genossen). Die dreifache Siemensröhre (*SR*) lieferte bei ungefähr 8000 Volt und einem inneren Rohrabstand von 1·5 mm ein etwa 6%iges Ozon; dieses wurde im Verflüssigungsrohr (*Vf*) mit flüssiger Luft verflüssigt und durch längeres Abpumpen des Sauerstoffs durch Wasserstrahl- und Hochvakuumpumpe [durch Dreiweghahn (*5*)] in bekannter Weise[1]) möglichst angereichert. Der Druck in diesem Apparaturteil konnte an dem geschlossenen Quecksilbermanometer (M_1) abgelesen werden, das, wie auch die Leitungen zur Wasserstrahl- und Hochvakuumpumpe (*WV* und *HV*), durch Heizöfen mit Palladiumasbest vor dem Zutritt des Ozons geschützt war.

[1]) RIESENFELD und SCHWAB, Ber. 55, 2088. 1922.

Die anzuwendenden Zusatzgase wurden in einem 2 Liter fassenden Vorratsvolumen (*V*) aufbewahrt, das durch ein Messingventil (S_3) einerseits mit der Reinigungsapparatur des Gases, andererseits durch Ventil (S_2) mit dem Reaktionsgefäss in Verbindung gebracht werden konnte. Quecksilbermanometer (M_3) zeigte den Druck im Vorratsgefäss an. Die je nach der Art der Zusatzgase verschiedene Reinigungsapparatur der Gase wird im einzelnen bei den Versuchen angegeben.

Vorbereitung und Ausführung eines Versuches.

Nach der Herstellung und Reinigung des für den Versuch erforderlichen Ozons wurden zunächst Reaktionsgefäss und präparative Apparatur [zwischen (*1*), (S_2) und (*6*)], während das Ozon noch mit flüssiger Luft gekühlt wurde, mittels der Hochvakuumpumpe ausgepumpt. Alsdann wurde Ozon aus dem Verflüssigungsrohr (*Vf*) bis zum gewünschten Druck, der am Manometer (M_1) abgelesen wurde, in das Reaktionsgefäss verdampft. Zur Entfernung des in den Zuleitungsröhren nach dem Füllen des Reaktionsgefässes befindlichen Ozons wurde der Druck mit Sauerstoff langsam auf Atmosphärendruck gebracht und alsdann das Ozon durch (*5*), (*8*) nach aussen verdrängt und in Sulfitlösung unschädlich gemacht. Das in den toten Röhren hierbei noch zurückbleibende Ozon war dann so weit verdünnt, dass es ungefährlich abgepumpt werden konnte. Nunmehr wurde das betreffende Zusatzgas hinzugegeben. Die Zuleitungsröhren [zwischen (S_1), (S_2) und (*6*)] wurden wiederum mit der Hochvakuumpumpe ausgepumpt und dann durch Ventil (S_2) mit dem indifferenten Gas angefüllt. War der im Reaktionsgefäss kerrschende Druck erreicht, so wurde Ventil (S_1) geöffnet und durch den Überdruck im Vorratsvolumen das indifferente Gas in das Reaktionsgefäss hineingelassen, bis es dort den gewünschten Partialdruck erreicht hatte. Nun wurde im Kompensationsgefäss und in dem durch Hahn (*4*) kurz geschlossenen Differentialmanometer durch Dreiweghahn (*3*) der im Reaktionsgefäss herrschende Druck bis zur gleichen Stellung am Quecksilbermanometer (M_2) eingestellt. Sodann wurde das Differentialmanometer durch Hahn (*4*) eingeschaltet und durch Hahn (*1*) mit dem Reaktionsgefäss verbunden. Der Thermostat wurde so schnell als möglich (in etwa 20 bis 30 Minuten) auf Reaktionstemperatur gebracht. Um zu Anfang der Messung die ganze Länge des Manometers zur Verfügung zu haben, wurde der Anstieg des Schwefelsäurefadens während des Anheizens durch Erhöhung des

Druckes im Kompensationsgefäss zurückkompensiert. Um zu vermeiden, dass durch starke Gasbewegung in der Manometerkapillare Oxydationsprodukte der Hahnschmierung von Hahn (*1*) und die mit Schwefelsäuredämpfen gesättigten Gase der Kapillare in das Reaktionsgefäss gelangten, wurde jeder kleine Druckanstieg, etwa jede 20 mm Schwefelsäure, unmittelbar zurückkompensiert. Die Diffusion von Fettdämpfen vom Hahn in das Reaktionsgefäss verhinderte praktisch eine Kapillare von 0·5 mm Weite und 30 cm Länge zwischen dem Hahn und dem Reaktionsgefäss. Der Druckanstieg beim Kompensieren wurde durch eine im Gummistück (*G*) [hinter Dreiweghahn (*3*)] sitzende Glasperle reguliert.

Nach diesen Vorbereitungen begann nun die eigentliche Messung, die darin bestand, dass die Bewegung des Schwefelsäurefadens mit der Zeit verfolgt wurde, und zwar in der Weise, dass der Stand des Meniskus der Schwefelsäure auf der einen Seite 5 Sekunden vor und auf der anderen Seite 5 Sekunden nach der angenommenen Beobachtungszeit abgelesen wurde. Der Endwert des Druckanstiegs für völligen Zerfall ergab sich durch direkte Ablesung am Manometer. Er war nach durchschnittlich 10 Stunden erreicht, wenn die Temperatur zur Beschleunigung des Zerfalls schliesslich auf 100° C gesteigert wurde. Zur Ablesung des Enddruckes wurde die Reaktionstemperatur wieder eingestellt.

Fehlerquellen der Ablesung.

Der schädliche Raum der nicht im Thermostaten befindlichen Kapillaren betrug nicht mehr als 1% des Gesamtvolumens, wenn auch die ganze Länge der Manometerkapillare mitgerechnet wird. Die Dichtigkeit der Apparatur, die von der Zuverlässigkeit des Metallventils (S_1) und der verbindenden Metallglasschliffe abhängig war, war nach eingeschalteten blinden Versuchen für die Versuchsdauer vollkommen hinreichend. Beträchtliche Fehler in der Ablesung können Temperaturschwankungen hervorrufen; die Reaktionsgeschwindigkeit wird zwar durch Temperaturdifferenzen von $^1/_{10}{}^\circ$ nicht merklich verändert, doch schwankt hierdurch der Gesamtdruck, beispielsweise bei 1000 mm *Hg* um 2 mm Schwefelsäure. Solche Fehler in der gefundenen Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich jedoch gut graphisch wieder ausgleichen. Die Bestimmung des Endwertes war etwas willkürlich, doch auf etwa 5% genau; der Versuch wurde als beendigt angesehen, wenn die Anstiegsgeschwindigkeit der Schwefel-

säure auf weniger als 0·01 mm pro Minute bei 90° C gefallen war. Diesem Fehler in der Endwertbestimmung wurde durch Berechnung von Punkt zu Punkt Rechnung getragen.

Auswertung der Versuche.

Zur Kennzeichnung der Versuchsbedingungen sind die Partialdrucke der anwesenden Gase für die verschiedenen Versuche berechnet. Gegeben ist zunächst zu Beginn der Kompensationsdruck $\mathfrak{P}$ in Millimeter *Hg*, aus dem sich der Anfangsgesamtdruck $(\Sigma\Pi)$ errechnet, wenn die zur Zeit der Ablesung auf dem Kompensationsdruck lastende Schwefelsäuresäule der Meniskendifferenz (D) in Zentimeter, in Millimeter *Hg* umgerechnet

$$\frac{10 \cdot D \cdot 1{\cdot}84 \cdot \alpha^{1)}}{13{\cdot}56},$$

abgezogen wird:

$$(\Sigma\Pi) = \mathfrak{P} - \frac{10 \cdot D \cdot 1{\cdot}84 \cdot \alpha}{13{\cdot}56}.$$

Der Anfangsgesamtdruck setzt sich zusammen aus dem Partialdruck des indifferenten Zusatzgases (Π_G), aus dem Anfangsozonpartialdruck (Π_{O_3}) und dem Anfangssauerstoffpartialdruck (Π_{O_2}):

$$(\Sigma\Pi) = (\Pi_G) + (\Pi_{O_3}) + (\Pi_{O_2}).$$

Der Anfangsozonpartialdruck (Π_{O_3}) ist gleich dem doppelten am Differentialmanometer abgelesenen Schwefelsäureanstieg p_∞ für völligen Zerfall, umgerechnet in Millimeter *Hg*:

$$(\Pi_{O_3}) = 2\,p_\infty \cdot \frac{1{\cdot}84 \cdot \alpha}{13{\cdot}56}.$$

Da während des Versuches Sauerstoff- und Gesamtdruck dauernd wechseln, sind zum Vergleich der mittlere Sauerstoffpartialdruck $(\overset{m}{\Pi}_{O_2})$ und der mittlere Gesamtdruck $(\overset{m}{\Sigma\Pi})$ berechnet, für die Zeit also, wenn das Ozon gerade zur Hälfte zerfallen ist:

$$\text{Mittlerer Sauerstoffpartialdruck: } (\overset{m}{\Pi}_{O_2}) = (\Pi_{O_2}) + \frac{3}{4}(\Pi_{O_3}),$$

$$\text{Mittlerer Gesamtdruck: } (\overset{m}{\Sigma\Pi}) = (\Sigma\Pi) + \frac{1}{4}(\Pi_{O_3}).$$

Alle Versuche sind mit der von RIESENFELD und BOHNHOLTZER angegebenen Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit ausgerechnet:

[1]) α siehe weiter unten; WARBURG, Ann. Physik (4) **9**, 1286. 1902.

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t_{\text{mon}}} + \frac{\Delta c}{\Delta t_{\text{bim}}} = k_1 \cdot c + k_2 \cdot c^2,$$

worin k_1 und k_2 die spezifische Konstante der monomolekularen bzw. der bimolekularen Reaktion und c die Ozonkonzentration bedeutet. Aus dem Vergleich der gefundenen Konstanten miteinander und der angewandten Zusatzgase geht die Wirksamkeit dieser Gase hervor.

Aus der ursprünglichen Ablesung am Differentialmanometer, den Meniskendifferenzen der Schwefelsäure: D_0, D_n und D_{n+1} (in Zentimeter H_2SO_4), für die Zeiten $t=0$, t_n und t_{n+1} (in Minuten) ergibt sich die zugehörige Druckerhöhung zu 0, bzw. p_n und p_{n+1} (in Millimeter H_2SO_4), wenn n, $n+1$ usw. die laufenden Nummern der Ablesungen bedeuten. Der Zerfallsgleichung $2\,O_3 = 3\,O_2$ entsprechend ist die Druckerhöhung für völligen Zerfall p_∞ gleich der Hälfte des Partialdruckes zur Zeit $t=0$ und

$$P_n = p_\infty - p_n \quad \text{und} \quad P_{n+1} = p_\infty - p_{n+1}$$

gleich der Hälfte des Ozonpartialdruckes (in Millimeter H_2SO_4) für die Zeiten t_n und t_{n+1}. Zur Umrechnung dieser Druckeinheiten (Millimeter H_2SO_4) in Mol/Liter ist eine Druckkorrektur

$$\alpha = 1 + \frac{(\overset{m}{\Sigma \Pi}) \cdot 13{\cdot}56}{1{\cdot}84} \cdot \frac{\gamma}{v}$$

berücksichtigt worden, die bestimmt ist, durch den Gesamtdruck in Millimeter H_2SO_4 und das Verhältnis des Kapillarvolumens pro Millimeter zum Gefässvolumen: $\frac{\gamma}{v}$.

Die Entstehung von $^1/_2$ Mol Gas pro Liter ergibt bei der absoluten Temperatur T eine Druckerhöhung von

$$\eta = \frac{22{\cdot}41 \cdot 760 \cdot 13{\cdot}56 \cdot T}{1{\cdot}84 \cdot 273 \cdot 2 \cdot \alpha} \text{ mm } H_2SO_4.$$

Die Konzentrationen in Mol/Liter sind daher:

$$c_n = \frac{P_n}{\eta} \text{ für } t_n \quad \text{und} \quad c_{n+1} = \frac{P_{n+1}}{\eta} \text{ für } t_{n+1}.$$

Danach ist die Reaktionsgeschwindigkeit für eine mittlere Konzentration $c_m = \frac{c_{n+1} + c_n}{2}$:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_n - c_{n+1}}{t_n - t_{n+1}} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{P_n - P_{n+1}}{t_n - t_{n+1}} \text{ Liter/Mol. Min.}$$

Hieraus wurde die Reaktionsordnung durch die Konstante k_s ermittelt, die sich bei Annahme rein bimolekularen Verlaufs zu $k_s = \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t}}{c_m^2}$ ergibt (in Liter/Mol. Min.). Aus dem ansteigenden Gang $\frac{k_{s_1} - k_{s_2}}{c_1 - c_2}$ dieser scheinbaren Konstanten k_s mit sinkender Ozonkonzentration geht hervor, dass sich sämtliche Versuche durch Zusammenwirken einer bimolekularen und einer monomolekularen Reaktion darstellen lassen, so dass somit k_s ist: $k_s = k_2 + \frac{k_1}{c}$. Zur Ermittlung der wahren Konstanten k_2 und k_1 wurden die graphisch ausgeglichenen k_s-Werte für zwei verschiedene Ozonkonzentrationen c_1 und c_2 benutzt:

$$k_1 = \frac{(k_{s_2} - k_{s_1}) \cdot c_1 \cdot c_2}{c_1 - c_2}; \quad k_2 = \frac{k_{s_1} \cdot c_1 - k_{s_2} \cdot c_2}{c_1 - c_2}.$$

Die Bestimmung von k_1 und k_2 ist um so genauer, je grösser das durchmessene Konzentrationsintervall ist; da im wesentlich bimolekularen Gebiet gemessen worden ist, ist die Genauigkeit von k_2 grösser als die von k_1. Die Richtigkeit der errechneten k_1- und k_2-Werte wurde dadurch geprüft, dass sich umgekehrt der Gang von k_s aus k_1 und k_2 zurückberechnen liess.

Obige Formeln gelten zunächst nur für die Versuche mit Sauerstoff. Bei Anwesenheit von anderen indifferenten Gasen erhält man aus den Experimentaldaten direkt die Konstanten k_1' und k_2' (gestrichen), die spezifisch sind für die gemeinsamen Wirkungen des anwesenden Sauerstoffs und des indifferenten Fremdgases:

$$k_1' = \frac{(k_{s_2} - k_{s_1}) \cdot c_1 \cdot c_2}{c_1 - c_2};$$

$$k_2' = \frac{k_{s_1} \cdot c_1 - k_{s_2} \cdot c_2}{c_1 - c_2}.$$

Zu den wahren Konstanten, deren Absolutwert nur durch das indifferente Fremdgas bestimmt ist, gelangt man erst dadurch, dass die für den Sauerstoffpartialdruck charakteristische Wirkung berücksichtigt wird. Für diese Korrektion wird die Annahme gemacht, dass die gleichzeitig anwesenden indifferenten Gase sich in ihrer Wirksamkeit auf die Zerfallsgeschwindigkeit nicht gegenseitig beeinflussen, dass die Wirkung also additiv ist. Die Korrektion setzt die Kenntnis des spezifischen Einflusses von Sauerstoff voraus, der sich nach den

später folgenden Versuchen durch empirische Summenformeln darstellen lässt:

$$k_1 = A_1 + B_{1_{O_2}} \cdot (\Pi_{O_2})$$
$$k_2 = A_2.$$

Darin bedeuten A_1 und A_2 die Konstanten für die Grenzzerfallsgeschwindigkeit des Ozons für den Sauerstoffpartialdruck $(\Pi_{O_2}) = 0$ und $B_{1_{O_2}}$ der monomolekulare spezifische Beschleunigungsfaktor für Sauerstoff. Da die bimolekulare Reaktion vom Sauerstoffdruck unabhängig gefunden wurde, kommt natürlich die gefundene Konstante k_2' ohne Korrektion allein der Wirkung des Fremdgases zu; es ist also $k_2' = k_2$. Die wahre monomolekulare Konstante k_1 dagegen ist aus k_1' durch eine additive Korrektion errechnet:

$$k_1 = k_1' - B_{1_{O_2}} \cdot (\Pi_{O_2}).$$

Die Konstanten k_1 und k_2 lassen sich dann für die Versuchsreihe jedes Zusatzgases wie die des Sauerstoffs graphisch, mit k_1 und k_2 als Ordinate und dem Partialdruck der Gase als Abszisse, annähernd durch gerade Linien zusammenfassen, denen die Formeln entsprechen:

$$k_1 = A_1 + B_{1_G} \cdot (\Pi_G)$$
$$k_2 = A_2 + B_{2_G} \cdot (\Pi_G).$$

Darin ist (Π_G) der Partialdruck des Zusatzgases, A_1 und A_2 sind für alle Gase annähernd gleiche Konstanten, B_{1_G} und B_{2_G} die für die Beschleunigung der einzelnen Gase spezifischen Proportionalitätsfaktoren, die graphisch aus der Steigung der ermittelten Geraden gefunden sind.

Für die Versuche gelten bei einem durchschnittlichen Gefässvolumen von $v = 200$ cm³ und einem Kapillardurchmesser von $2r = 1{\cdot}5$ mm die Rechnungsfaktoren:

Für		½ Atm.	1 Atm.	1½ Atm.
	α	1·025	1·050	1·075
$T = 363°$	$\eta \cdot 10^{-4}$	8·139	7·945	7·759
$T = 373°$	$\eta \cdot 10^{-4}$	8·364	8·164	7·973

Versuchsergebnisse.

Als Beispiele für die Versuchsreihen ist je ein beliebiger Versuch angegeben. Diese Tabellen enthalten alle zur Berechnung der Versuche notwendigen Daten: Die Zeit t in Minuten, die Differenz der

Schwefelsäuremenisken D in Zentimeter, die Ozonkonzentration P in Millimeter H_2SO_4 Druckanstieg und c in Mol/Liter. Ferner sind die hieraus gefundenen Konstanten k_s mit den aus k_1' und k_2 zurückberechneten k_s-Werten zusammengestellt, um zu zeigen, wieweit die wahren Konstanten den Gang von k_s wiedergeben; und zwar sind hierfür einmal unter (I) k_1' und k_2, die sich aus dem Versuch selbst ergeben, andererseits unter (II) k_1' und k_2 nach den empirischen Summenformeln angewandt. Unter diesen Tabellen sind die Absolutwerte der Konstanten [(I) und (II)] und ausserdem die Partialdrucke in Millimeter Hg der anwesenden Gase angegeben. Um einen Überblick über sämtliche Versuche zu haben, sind diese in anderen Tabellen in gekürzter Form dargestellt. Unter c ist das durchmessene Ozonkonzentrationsgebiet in Mol/Liter unter k_s sind die Grenzen, zwischen denen k_s in diesem Gebiet ansteigt, angegeben. Für jeden Versuch, der frei von gasfremder Katalyse ist, sind die spezifischen Konstanten k_1', k_1 und k_2 ausgerechnet.

Versuche mit Sauerstoff.

Es fand sich bestätigt, wie Riesenfeld und Bohnholtzer näher ausgeführt haben, dass feste oder gasförmige Verunreinigungen, die zufällig in das Reaktionsgemisch hineingelangt waren, stark beschleunigten. Solche Versuche lassen die enorme Empfindlichkeit des Ozonzerfalls gegen oxydable Substanzen erkennen, die deshalb soweit als irgend möglich auszuschliessen sind. Da sie meistens während des Versuches verbraucht werden, und da ihre Wirksamkeit stark zurückgeht, lässt sich die Anwesenheit und Wirkung solcher Verunreinigungen aus dem Reaktionsverlauf scharf von dem Einfluss wirklich sauberer Gase unterscheiden.

Bei allen Versuchen mit verschiedenen Ozonsauerstoffgemischen, die frei von solchen Katalysatoren waren, ist die Reaktionsordnung bei hoher Ozonkonzentration 2, während am Ende der Reaktion der monomolekulare Einfluss so überwiegt, dass k_s mit sinkender Ozonkonzentration stetig ansteigt. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen konnte in keinem Falle bimolekularer Verlauf bis zum Ende der Reaktion festgestellt werden. Darum lassen sich sämtliche reproduzierbaren Versuche darstellen in der Form:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = k_1 \cdot c + k_2 \cdot c^2.$$

k_s schwankt je nach dem Ozonkonzentrationsgebiet, in dem gemessen wurde, und ist zum Vergleich ungeeignet (Tabelle 1, Spalte 5). Die wahre Konstante der bimolekularen Reaktion k_2 dagegen ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck in einem Druckgebiet von 200 bis 1000 mm *Hg*. Die Versuche 53 und 54 bei sehr niedrigem Sauerstoffdruck haben kleinere bimolekulare Konstante; da nur zwei Versuche in diesem Gebiet unter 200 mm *Hg* vorliegen, kann diese Erniedrigung nicht als erwiesen angesehen werden. Die monomolekulare Reaktion dagegen wird proportional dem Sauerstoffpartialdruck gehemmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit in reinem Sauerstoff wird hiernach durch die empirische Formel wiedergegeben:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = [7{\cdot}0 - 0{\cdot}0056 \cdot (\Pi_{O_2})] \cdot 10^{-3} \cdot c + 2{\cdot}4 \cdot c^2.$$

Es ist zu erwarten, dass der Ozonzerfall wahrscheinlich erst bei einem Druck von etwa 1300 mm *Hg* rein bimolekular verläuft, der bis jetzt in keinem Versuch erreicht worden ist.

Sauerstoffversuch Nr. 12 ($T = 363{\cdot}0°$).

t	D	P	$c \cdot 10^3$	k_s gef.	k_s ber. m. (I)	k_s ber. m. (II)
0	24·38	584·0	7·175	—	3·2	3·1
2	21·87	558·9	6·86	3·2	3·2	3·2
4	19·51	535·3	6·578	3·2	3·3	3·2
6	17·34	513·6	6·31	3·3	3·3	3·2
10	13·42	474·4	5·82	3·4	3·4	3·3
13	10·80	448·2	5·507	3·4	3·4	3·3
18	7·03	410·5	5·045	3·4	3·5	3·4
24	3·19	372·1	4·565	3·4	3·6	3·4
29	0·50	345·2	4·24	3·5	3·7	3·5
36	2·78	312·4	3·838	3·7	3·8	3·6
48	7·40	266·2	3·27	4·0	4·0	3·8
74	14·56	194·6	2·39	4·7	4·5	4·2
88	17·48	165·4	2·033	4·9	4·9	4·6
103	19·47	145·5	1·780	4·7	5·2	4·9
123	21·67	123·5	1·517	5·4	5·6	5·4
135	28·67	114·0	1·401	(Zurückkompensiert.		
144	27·88	106·1	1·303	Endwert graph.)		
333	17·27	(Letzte Ablesung.)				

$(\Pi_{O_3}): 162$ mm *Hg*
$(\Pi_{O_2}): 225$ mm *Hg*
$(\Sigma\Pi): 387$ mm *Hg*

$(\overset{m}{\Sigma\Pi}): 428$ mm *Hg*
$(\overset{m}{\Pi_{O_2}}): 347$ mm *Hg*.

Aus dem Gang des Versuches: $k_1 = 4{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 2{\cdot}5$ (I).
Nach der empirischen Formel: $k_1 = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 2{\cdot}4$ (II).

Tabelle 1. Versuche mit Sauerstoff ($T = 363{\cdot}0° \pm 0{\cdot}1$).

Nr.	m $(\Sigma\Pi)$	m (Π_{O_2})	$c \cdot 10^3$	k_s	$k_1 \cdot 10^3$	k_2
7	528	441	7·0—0·8	2·8—14	3·0	2·5
12	428	347	7·2—1·0	3·1—8·7	4·7	2·5
14	473	404	6·1—0·7	3·6—9·3	5·0	2·8
22	401	344	5·0—1·0	3·2—4·8	3·3	2·4
32	985	942	3·7—1·4	3·3—4·0	2·4	2·4
43	1002	938	5·6—4·2	2·5	—	2·5
45	1008	926	7·2—4·4	2·7—2·9	1·5	2·5
52	1016	944	6·3—3·8	2·9—3·1	2·0	2·6
53	164	113	4·5—1·1	3·2—7·3	5·5	1·8
54	185	128	4·9—2·2	3·0—4·7	7·0	1·5
Mittel der Versuche von RIESENFELD und BOHNHOLTZER.						
7 Versuche	400	320	—	—	4·5	2·3
2 „	760	680	—	—	2·1	2·4

Versuche mit indifferenten Fremdgasen.

Die wichtigste Aufgabe bei der Untersuchung mit Fremdgasen war der Nachweis, dass die gefundene Beeinflussung tatsächlich auf die Wirkung des betreffenden Gases und nicht auf irgendeine Verunreinigung zurückzuführen ist. Das zu verwendende Gas wurde daher auf verschiedene Weise hergestellt und von möglichen Verunreinigungen befreit. Die gefundene Beeinflussung wurde erst dann als die spezifische des betreffenden Gases anerkannt, wenn sie unabhängig von seiner Herkunft reproduzierbar war, bzw. wenn aus dem Reaktionsverlauf hervorging, dass er frei von katalytischen Verunreinigungen war, die bei den Sauerstoffversuchen gelegentlich in hohem Masse gestört hatten. Man könnte vielleicht auch reaktionsbeständige, während des Versuchs konstant wirkende Verunreinigungen, die sich dieser Vergleichsmethode entziehen, als wahre Ursache der Katalyse ansehen. Doch ist sehr unwahrscheinlich, dass solche Stoffe in demselben Verhältnis in Gasen gänzlich verschiedener Herkunft vorhanden sind.

Versuche mit Stickstoff.

Der Stickstoff wurde zunächst durch Zersetzung bei 320° von zweimal in Wasser umkristallisiertem Natriumazid (Merck) im Vakuum in Freiheit gesetzt, während das Zersetzungsgefäss, das in einem Blei-Zinkbad erhitzt wurde, direkt mit dem Reaktionsgefäss in Verbindung stand. Die mit diesem Stickstoff gemachten Versuche zeigten starke Beschleunigung durch heterogene Katalyse, die auch bei den

darauffolgenden Sauerstoffversuchen wiedergefunden wurde. Diese Verunreinigung war erst wieder beseitigt, nachdem das Reaktionsgefäss mit destilliertem Wasser gereinigt worden war. Da die Vermutung bestand, dass die heterogene Beeinflussung durch Spuren von mitgeführtem Natrium hervorgerufen wurde, empfahl sich jetzt folgende Reinigungsmethode: Das dreimal aus Wasser umkristallisierte Natriumazid (Kahlbaum) wurde vor dem Zersetzen sorgfältig im Vakuum getrocknet, um die Bildung von Wasserstoff während der Zersetzung zu vermeiden. Der langsam bei 320° in Freiheit gesetzte Stickstoff wurde durch ein U-Rohr mit gut evakuierter Schalenkohle von —80°, durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Glasspirale, schliesslich durch ein Glasfilter hindurchgeleitet und im Vorratsgefäss (V) zwischen (S_2) und (S_3) aufgefangen. Mit diesem Stickstoff wurden die Versuche 23, 24 und 25, mit einer zweiten, nach demselben Verfahren hergestellten Portion die Versuche 27, 28 und 29 ausgeführt, die sämtlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, aber sauberen Verlauf haben. Zum Vergleich mit diesem chemisch hergestellten Stickstoff wurde ein etwa 100%iger Luftstickstoff (Linde) aus einer Stahlflasche benutzt. Für die ersten Versuche wurde das Gas mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, sodann zur Reinigung von verbrennbaren Dämpfen durch ein mit Kupferoxyd gefülltes Kupferrohr geleitet, das in einem Gasofen auf etwa 500° erhitzt wurde. Das Kupferrohr war durch Glasschliffe auf angelöteten Metallkonussen mittels eines Kapillarhahnes mit dem Kohleadsorptionsrohr, der Kühlspirale und dem Vorratsgefäss (V) verbunden. Die Apparatur wurde zunächst bis zu dem Hahn mit der Hochvakuumpumpe evakuiert; sodann wurde der Hahn langsam geöffnet, so dass der Stickstoff durch das Kupferrohr in das Vakuum einströmte. Die hiermit ausgeführten Versuche zeigten homogene Katalyse, die während der Reaktion stark zurückging, und die in dem zur Kontrolle eingeschalteten Sauerstoffversuch verschwunden war. Da als Ursache Flammengase vermutet wurden, die während der Herstellung des Stickstoffs durch Poren des Rohres, das ja auch auf Vakuum stand, eindringen konnten, wurde das Kupferrohr durch ein aussen und innen glasiertes Hartporzellanrohr ersetzt. Durch weitere mit weissem Siegellack aufgekittete Glasröhren war es mit der übrigen Apparatur verbunden. Ungefähr 40 cm dieses mit Kupferoxyd dicht gepackten Rohres von 1·5 cm lichter Weite standen auf Rotglut. Die mit dem so hergestellten Stickstoff ausgeführten Versuche 33 und 34 waren ähnlich

beschleunigt wie die Versuche mit Azidstickstoff und zeigten sauberen Verlauf.

Schliesslich sind in der Tabelle 2 zwei Versuche von RIESENFELD und BOHNHOLTZER mit Luftstickstoff (R. und B., Versuch 63 und 67) angegeben, die damit gut übereinstimmen.

Diese Versuche gestatten ein Urteil über den Einfluss des Stickstoffs, wenn die durch gasfremde Katalysatoren beeinflussten Versuche ausgeschlossen werden. Zehn Versuche mit Stickstoff von dreierlei Vorbehandlung stimmen im Charakter des Reaktionsverlaufes mit den Sauerstoffversuchen überein: Bei hoher Ozonkonzentration sind sie bimolekular, am Reaktionsende monomolekular. Die Reaktion kann daher wieder in eine bimolekulare und eine monomolekulare aufgespalten werden, deren spezifischen Konstanten k_1 und k_2 in der Tabelle 2 mit den zugehörigen Stickstoffpartialdrucken zusammengestellt sind. Die bimolekulare Reaktion ist gegenüber den Sauerstoffversuchen proportional dem Stickstoffpartialdruck beschleunigt, die monomolekulare Reaktion gehemmt, und zwar schwächer als durch Sauerstoff. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich die empirische Formel:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \left(7{\cdot}0 - 0{\cdot}0025 \cdot (\Pi_{N_2})\right) \cdot 10^{-3} \cdot c + \left(2{\cdot}3 + 0{\cdot}0041 \cdot (\Pi_{N_2})\right) \cdot c^2.$$

Drei Versuche, 25, 28 und 34, haben kleinere monomolekulare Konstanten als erwartet; obwohl sie mit ihren eigenen Konstanten gut darstellbar sind, fügen sie sich nicht in die Formel ein, die sich durch Berücksichtigung der anderen sieben Versuche ergibt.

Stickstoffversuch Nr. 33 ($T = 363{\cdot}2°$).

t	D	P	$c \cdot 10^3$	k_s gef.	k_s ber. m. (I)	k_s ber. m. (II)
0	26·76	369·0	4·76	—	6·5	6·3
3	23·69	338·3	4·36	6·5	6·6	6·4
6	21·04	311·8	4·015	6·6	6·6	6·5
11	17·35	274·9	3·546	6·6	6·8	6·6
22	11·64	217·8	2·806	7·0	7·0	6·9
36	6·67	168·1	2·165	7·5	7·4	7·3
56	2·44	125·8	1·623	7·7	7·9	7·8
66	1·01	111·5	1·438	8·0	8·2	8·2
671	10·14 (letzte Ablesung)					

(Π_{O_3}): 109 mm Hg $\quad (\overset{m}{\Sigma\Pi})$: 1056 mm Hg

(Π_{O_2}): 143 „ „ $\quad (\overset{m}{\Pi_{O_2}})$: 225 „ „

(Π_{N_2}): 777 „ „

$\Sigma\Pi$: 1029 mm Hg.

Aus dem Gang des Versuches: $k_1' = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 5{\cdot}8$ (I).

Nach der empirischen Formel: $k_1' = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 5{\cdot}5$ (II).

Tabelle 2. Versuche mit Stickstoff ($T = 363{\cdot}0° \pm 0{\cdot}2$).

Nr.	Art d. Vers.	$(\overset{m}{\Sigma\Pi})$	$(\overset{m}{\Pi_{O_2}})$	(Π_{N_2})	$c \cdot 10^3$	k_s	$k_1' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	k_2
23	Azid-stickst.	956	398	515	5·7 — 0·6	5·3 — 11	4·0	6·2	4·2
24		964	363	529	6·1 — 0·5	5·6 — 10·6	4·0	6·0	4·4
25		739	290	380	6·1 — 1·0	4·7 — 6·1	2·0	3·6	4·6
27		1121	366	690	5·7 — 0·9	5·1 — 6·8	3·9	6·0	4·5
28		1108	319	720	5·9 — 2·3	5·4 — 5·9	1·4	3·2	5·2
29		548	272	197	7·0 — 2·6	3·6 — 4·4	4·6	6·1	3·0
33	a. Bombe	1056	225	777	4·8 — 1·5	6·6 — 7·7	3·4	4·7	5·8
34		640	283	276	7·1 — 1·5	3·8 — 4·7	2·0	3·6	3·7
	R. u. B.								
63	Luft-stickst.	738	314	350	6·2 — 1·2	4·4 — 8·0	3·9	5·7	3·8
67		752	325	350	6·6 — 0·7	4·2 — 10·8	4·5	6·3	3·4

Versuche mit Argon.

Für das zu verwendende Argon stand nur eine Quelle zur Verfügung; etwa 100%iges Bombengas (Linde) wurde nach den beim Stickstoff gewonnenen Erfahrungen gereinigt: Mit einer Geschwindigkeit von $^1/_4$ Liter/Atm. pro Stunde durchströmte es drei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, rotglühendes Kupferoxyd im Porzellanrohr, die evakuierte Adsorptionskohle von —80°, die Kühlspirale von —180° und schliesslich das Glasfilter. Bei ungefähr 1 Atm. trat in der Spirale Verflüssigung ein, so dass der Druck im Vorratsvolumen (V) durch Wiederverdampfen auf $1^1/_2$ Atm. gebracht wurde. Die mit diesem Argon ausgeführten Versuche 37, 38 und 39 und ebenso zwei Versuche von Riesenfeld und Bohnholtzer, 72 und 74, zeigen den charakteristischen Gang der scheinbaren Konstanten k_s, der gestattet, die wahren Konstanten k_1 und k_2 zu berechnen (Tabelle 3). Die bimolekulare Reaktion ist deutlich beschleunigt, die monomolekulare etwa in demselben Masse wie durch Sauerstoff proportional dem Argonpartialdruck gehemmt. Bei Berücksichtigung des wirksamen Sauerstoffs lassen sich die Versuche zahlenmässig zusammenfassen durch:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \left(8{\cdot}5 - 0{\cdot}0058 \cdot (\Pi_{Ar})\right) \cdot 10^{-3} \cdot c + \left(2{\cdot}3 + 0{\cdot}0029 \cdot (\Pi_{Ar})\right) \cdot c^2.$$

Argonversuch Nr. 37 ($T = 363{\cdot}2°$).

t	D	P	$c \cdot 10^3$	k_s gef.	k_s ber. m. (I)	k_s ber. m. (II)
0	27·71	445·0	5·74	—	5·1	5·0
2	25·30	420·9	5·424	5·0	5·1	5·0
6	21·16	379·5	4·895	5·1	5·2	5·1
11	16·90	336·9	4·345	5·3	5·3	5·2
16	13·39	301·8	3·89	5·4	5·4	5·3
21	10·51	273·0	3·52	5·5	5·4	5·3
31	6·06	228·5	2·945	5·6	5·6	5·5
41	2·80	195·9	2·525	5·7	5·7	5·6
846	16·79 (letzte Ablesung)					

(Π_{O_3}): 131 mm Hg $\quad (\overset{m}{\Sigma \Pi})$: 1020 mm Hg

(Π_{O_2}): 113 „ „ $\quad (\overset{m}{\Pi}_{O_2})$: 211 „ „

(Π_{Ar}): 743 „ „

$(\Sigma \Pi)$: 987 mm Hg.

Aus dem Gang des Versuches: $k_1' = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 4{\cdot}6$ (I).

Nach der empirischen Formel: $k_1' = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 4{\cdot}5$ (II).

Tabelle 3. Versuche mit Argon ($T = 363{\cdot}0 \pm 0{\cdot}2°$).

Nr.	Art d. Vers.	$\overset{m}{(\Sigma \Pi)}$	$(\overset{m}{\Pi}_{O_2})$	(Π_{Ar})	$c \cdot 10^3$	k_s	$k_1' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	k_2
37	a. Bombe	1020	211	743	5·7 — 2·5	5·0 — 5·6	2·9	4·1	4·6
38	a. Bombe	910	259	574	6·8 — 3·3	3·6 — 4·8	3·9	5·4	3·7
39	a. Bombe	496	205	223	6·2 — 3·3	4·0 — 4·8	5·8	7·0	3·0
72	R. u. B. a. Bombe	763	300	368	8·1 — 0·7	3·6 — 7·1	5·2	6·9	3·0
74	R. u. B. a. Bombe	763	287	368	9·2 — 0·5	3·2 — 9·1	4·6	6·2	2·8

Versuche mit Helium.

Da Argon von nur einer Vorbehandlung benutzt worden war, war es wesentlich, ein mit dem Argon direkt vergleichbares Gas anzuwenden. Die Vorbereitung des Heliums gebot besondere Sorgfalt, da nur sehr unreine Heliumluftgemische zur Verfügung standen. Die mit ungereinigtem Helium ausgeführten Versuche von Riesenfeld und Bohnholtzer, Versuch 69 und 71, lassen die Anwesenheit homogener Verunreinigungen und damit die notwendige Reinigungsmethode erkennen. Durch die Reinigung, deren Anordnung in der Apparaturskizze mit angedeutet ist, mussten Stickstoff, Wasserstoff und organische Substanzen entfernt werden. Das Gas trat aus der Bombe (B), die durch Überfangmutter zur Regulierung des Gas-

stromes mit dem Metallventil (S_4) verbunden war, durch zwei Spiralwaschflaschen (Wf_2) mit alkalischer Pyrogallollösung und durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (Wf_3). Nachdem das Helium so von Sauerstoff und Wasser befreit worden war, durchströmte es zur Befreiung von Stickstoff eine 40 cm lange Schicht von rotglühendem Magnesium in einem Porzellanrohr (Mg) und alsdann zum Verbrennen von Wasserstoff und organischen Substanzen das Porzellanrohr mit Kupferoxyd (CuO). Diese Reinigungsapparatur zwischen Ventil (S_4) und Hahn (9) wurde dreimal mit der Wasserstrahlpumpe durch Hahn (10) ausgepumpt und mit Helium von 100 mm Hg ausgespült. Sodann wurde durch Hahn (9) die Verbindung mit dem durch flüssige Luft gekühlten Reinigungsgefäss (C) und der Vorratskugel (V) langsam hergestellt. Das Gas strömte mit einer Geschwindigkeit von etwa $^1/_6$ Liter-Atm. pro Stunde in das Vakuum ein. Das Adsorptionsrohr (C) war ein 2·5 cm weites mit 30 g bei 200° gut evakuierter Schalenkohle gefülltes Glasrohr, in das das Helium von unten her eintrat, nachdem es in der umgebenden Spirale auf die Temperatur der flüssigen Luft vorgekühlt worden war.

Die Versuche 46, 47 und 48 wurden mit Helium aus Monazitsand[1]), 49, 50 und 51 mit solchem der Lindegesellschaft[2]) angestellt. Bis auf Versuch 46, der deutlich heterogen beschleunigt war, zeigen alle Versuche reproduzierbaren Verlauf (Tabelle 4). Korrigiert man wie bei den Argon- und Stickstoffversuchen die gefundenen monomolekularen Konstanten der Hemmung des anwesenden Sauerstoffs entsprechend, so ist die monomolekulare Reaktion vom Heliumpartialdruck nahezu unabhängig. Die bimolekulare Reaktion wird durch Helium in demselben Masse beschleunigt wie durch Argon. Diese übereinstimmende Wirkung der beiden Edelgase auf die bimolekulare Reaktion spricht für ihre Reinheit, so dass auch der Einfluss auf die monomolekulare Reaktion als ein spezifischer angesehen werden kann. Um die Reinigungsmethode des angewandten Gases zu variieren, wurde Versuch 50 in der Weise vorbereitet, dass zu einem Teil des Reaktionsproduktes von 49, also Helium und Sauerstoff, Ozon hinzugegeben wurde. Diese Methode hat den Vorteil, dass das angewandte Gas durch die Reaktion während des vorher-

[1]) Wir erhielten das He von der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft, der wir für die kostenlose Überlassung zu grossem Danke verpflichtet sind.

[2]) Diesen Vorrat überliess uns freundlichst Herr Prof. SIMON, dem wir ebenfalls bestens danken.

gehenden Versuches spezifisch für Ozon vorgereinigt wird. Falls doch ein verbrauchbarer Katalysator vorhanden gewesen wäre, hätte die Reaktionsgeschwindigkeit in 50 merklich zurückgehen müssen. Versuch 49 und 50 sind jedoch entsprechend beschleunigt, so dass die gefundene Beschleunigung dem Helium zuzuschreiben ist. Die graphisch ermittelte empirische Formel lautet:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = 8{\cdot}3 \cdot 10^{-3} \cdot c + \left(2{\cdot}3 + 0{\cdot}0029 \cdot (\Pi_{He})\right) \cdot c^2.$$

Heliumversuch Nr. 47 ($T = 363{\cdot}0°$).

t	D	P	$c \cdot 10^3$	k_s gef.	k_s ber. m. (I)	k_s ber. m. (II)
0	28·85	540·4	6·801	—	3·7	3·8
2	26·33	515·2	6·49	3·6	3·7	3·9
5	22·89	480·8	6·051	3·8	3·8	3·9
10	17·91	431·0	5·425	3·9	3·9	4·0
15	13·70	388·9	4·896	4·0	4·0	4·1
25	7·16	323·5	4·07	4·2	4·2	4·3
35	2·31	275·0	3·46	4·4	4·5	4·5
535	25·19 (letzte Ablesung)					

(Π_{O_3}): 159 mm Hg $\qquad (\overset{m}{\Sigma\Pi})$: 892 mm Hg

(Π_{O_2}): 429 „ „ $\qquad (\overset{m}{\Pi}_{O_2})$: 548 „ „

(Π_{He}): 264 „ „

$(\Sigma\Pi)$: 852 mm Hg.

Aus dem Gang des Versuches: $k_1' = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 2{\cdot}9$ (I).

Nach der empirischen Formel: $k_1' = 5{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 3{\cdot}1$ (II).

Tabelle 4. Versuche mit Helium.

Nr.	Art d. Vers.	$(\overset{m}{\Sigma\Pi})$	$(\overset{m}{\Pi}_{O_2})$	(Π_{He})	$c \cdot 10^3$	k_s	$k_1' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	k_2
				$T = 363{\cdot}0° \pm 0{\cdot}1$					
46	a. Monaz.-sand	523	190	264	5·8 — 2·8	4·3 — 6·4	11·0	—	2·6
47		892	548	264	6·6 — 3·8	3·5 — 4·3	5·5	8·6	2·9
48		933	711	157	5·6 — 3·6	3·3 — 3·9	3·9	7·9	2·8
49	Linde	992	201	727	5·4 — 2·4	5·8 — 7·7	7·4	8·5	4·7
50		910	429	405	6·5 — 3·3	3·9 — 4·8	5·6	8·0	3·4
51		858	321	473	5·5 — 3·1	4·6 — 5·6	6·7	8·5	3·5
				$T = 372{\cdot}6° \pm 0{\cdot}4$					
47	a. Monaz.-sand	939	635	271	2·8 — 0·4	11·9 — 23·0	8·7	15·0	8·8
48		975	783	161	2·6 — 0·5	10·2 — 21·2	6·4	14·2	8·0
49	Linde	1043	276	747	1·7 — 0·5	21·0 — 37·0	10·7	13·4	14·1
50		958	516	416	2·1 — 1·2	14·1 — 16·4	8·6	13·7	10·1
51		903	393	486	1·8 — 0·8	17·3 — 22·3	6·5	10·4	13·5

Versuche mit Kohlendioxyd.

Für die ersten Versuche wurde Kohlensäure aus einer Bombe in einem Kupferrohr mit glühendem Kupferoxyd behandelt und dann mit flüssiger Luft ausgefroren; da diese Versuche im Reaktionsgang schwanken, sollen sie nicht berücksichtigt werden. Obwohl im Rohr dauernd Atmosphärendruck herrschte, besteht die Möglichkeit, dass auch hierbei, wie bei den entsprechenden Stickstoffversuchen, Spuren von hineindiffundierten Flammengasen die Ursache dieser Katalyse sind. In den Versuchen 35 und 36 wurde daher Bombenkohlensäure verwandt, die zur Reinigung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $^1/_4$ Liter-Atm. pro Stunde durch glühendes Kupferoxyd im Porzellanrohr, durch Adsorptionskohle von Zimmertemperatur und durch eine Glasspirale von $-80°$ gegangen war. Die Reaktion wird hierdurch stark beschleunigt und ist nahezu bimolekular (Tabelle 5). Zum Vergleich hiermit wurde in anderen Versuchen chemisch aus reinen Ausgangssubstanzen hergestelltes Kohlendioxyd angewandt. Im Kippschen Apparat wurde mit reinster verdünnter Salzsäure, die mit Kohlendioxyd gesättigt war, aus Marmor Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt, das sodann mit Wasser und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und mit flüssiger Luft ausgefroren wurde. Von dem erhaltenen Schnee wurde die mittlere Fraktion zur Reaktion benutzt. Diese Versuche, 41, 42 und 44 sind frei von katalytischen Verunreinigungen und zeigen entsprechende Beschleunigung wie die Versuche 35 und 36. Auch die mit Kohlendioxyd aus Marmor angestellten Versuche von Riesenfeld und Bohnholtzer, 55, 58, 59 und schliesslich Versuch 15, dessen Kohlendioxyd aus einem pulvrigen, trockenen Gemisch von Soda und Natriumbichromat durch Erhitzen auf etwa 200° gewonnen wurde, sind entsprechend beschleunigt.

Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Kohlendioxyd wesentlich bimolekular. Da die bimolekulare Reaktion proportional dem Kohlendioxydpartialdruck sehr stark erhöht ist, tritt die monomolekulare Reaktion weit zurück. Dazu ist die monomolekulare Reaktion sehr stark gehemmt, so dass durch beide Wirkungen zusammen und die hemmende Wirkung des anwesenden Sauerstoffs die Reaktion in einem Gebiet oberhalb von 700 mm *Hg* bereits rein bimolekular verläuft. Die Grösse der bimolekularen Konstante k_2 zeigt ziemlich starke Schwankungen um den erwarteten Mittelwert. Die monomolekularen Konstanten lassen sich leider nicht genau ermitteln, da gerade bei diesen Versuchen in einem ziemlich kleinen Ozonkonzen-

trationsgebiet gemessen worden ist. Darauf sind auch die Abweichungen der bimolekularen Konstante k_2 zurückzuführen, besonders bei Versuch 42. Da Kohlendioxyd von verschiedener Herkunft und Vorbehandlung ähnliche Grenzgeschwindigkeiten bei Ausschluss von katalytischen Verunreinigungen zeigte, muss die Wirkung auch als eine spezifische gelten. Die Versuche lassen sich ungefähr in die Form zusammenfassen:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = (8{\cdot}3 - 0{\cdot}010 \cdot (\Pi_{CO_2})) \cdot 10^{-3} \cdot c + (2{\cdot}3 + 0{\cdot}010 \cdot (\Pi_{CO_2})) \cdot c^2.$$

Kohlendioxydversuch Nr. 36 ($T = 363{\cdot}0°$).

t	D	P	$c \cdot 10^3$	k_s gef.	k_s ber. m. (I)	k_s ber. m. (II)
0	25·93	392·4	4·94	—	8·5	8·4
3	21·46	347·7	4·373	8·7	8·5	8·4
5	18·98	322·9	4·063	8·7	8·6	8·5
11	13·26	265·7	3·342	8·7	8·6	8·5
16	9·87	231·8	2·917	8·6	8·6	8·5
25	5·56	188·7	2·375	8·6	8·7	8·6
35	2·32	156·3	1·969	8·7	8·8	8·7
45	0·03	133·4	1·68	8·7	8·9	8·8
60	2·41	109·0	1·372	9·0	9·0	8·9
85	5·05	82·6	1·04	9·4	9·3	9·3
502	13·31 (letzte Ablesung)					

(Π_{O_3}) : 115 mm Hg $\quad (\overset{m}{\Sigma\Pi})$: 875 mm Hg

(Π_{O_2}) : 142 „ „ $\quad (\overset{m}{\Pi}_{O_2})$: 228 „ „

(Π_{CO_2}) : 589 „ „

$(\Sigma\Pi)$: 846 mm Hg.

Aus dem Gang des Versuches: $k_1' = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 8{\cdot}3$ (I).

Nach der empirischen Formel: $k_1' = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 8{\cdot}2$ (II).

Tabelle 5. Versuche mit Kohlendioxyd ($T = 363{\cdot}0° \pm 0{\cdot}2$).

Nr.	Art der Versuche	$(\overset{m}{\Sigma\Pi})$	$(\overset{m}{\Pi}_{O_2})$	(Π_{CO_2})	$c \cdot 10^3$	k_s	$k_1' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	k_2
15	Sod. Bichr.	747	295	411	3·6 — 0·7	8·1 — 10·4	2·9	4·6	6·9
35	a. Bombe	1044	239	755	4·2 — 1·2	9·7	0	1·4	9·7
36	a. Bombe	875	228	589	4·7 — 1·2	8·7 — 9·2	1·0	2·3	8·3
41	a. Marm. u. Salzs.	1087	253	793	3·5 — 2·3	9·2	0	1·4	9·2
42	a. Marm. u. Salzs.	715	172	505	3·4 — 2·1	9·7 — 9·8	2·0	3·0	9·0
44	a. Marm. u. Salzs.	579	252	261	5·6 — 3·1	5·5 — 6·2	4·6	6·0	4·9
	R. u. B.								
55	a. Marm. u. Salzs.	769	331	360	6·6 — 1·3	5·6 — 6·1	2·1	4·0	5·1
58	a. Marm. u. Salzs.	744	327	360	4·7 — 0·7	6·7 — 12·5	2·7	4·5	6·3
59	a. Marm. u. Salzs.	750	331	360	4·9 — 0·6	7·0 — 13·7	4·6	6·5	5·5

Der Temperaturkoeffizient.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten für Reaktionen mit verschiedenem Gaszusatz wurde eine Anzahl der Versuche bei zwei Temperaturen ausgeführt, und zwar wurden die ersten Ablesungen dieser Versuche bei 90° C, die letzten bei 100° vorgenommen. Die Versuche lassen jedoch nur eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der scheinbaren Konstanten k_s zu, da das Ozonkonzentrationsgebiet, in dem bei 100° gemessen wurde, schon so klein ist, dass sich hierfür die wahren Konstanten k_1 und k_2 nicht mehr exakt errechnen lassen. Der Temperaturkoeffizient von k_s wurde für die mittlere Ozonkonzentration zwischen der letzten Ablesung bei 90° und der ersten bei 100° berechnet. Der Gang von k_s in diesem Konzentrationsgebiet, in dem während des Anheizens nicht gemessen wurde, wurde einfach graphisch so bestimmt, dass die für k_s bei beiden Temperaturen erhaltenen Kurven nach dieser mittleren Konzentration hin verlängert wurden.

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse zusammengestellt und zwar neben der Art des zugesetzten indifferenten Gases die absoluten Temperaturen, bei denen gemessen wurde, und je ein Absolutwert von k_s für die mittlere Ozonkonzentration. Aus dem Quotienten von k_s und den zugehörigen Temperaturen wurden die Aktivierungswärmen berechnet. Aus diesen pro Umsatz $2\,O_3 = 3\,O_2$ geltenden Werten, letzte Spalte von Tabelle 6, geht hervor, dass die Aktivierungswärme durch zugesetzte Gase sicherlich nicht wesentlich verändert wird. Im Mittel beträgt der Temperaturkoeffizient 2·8, die Aktivierungswärme 28 ± 2 cal; sie stimmen in den Fehlergrenzen mit den von anderen Autoren[1]) bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gefundenen Werten überein, die für den Temperaturkoeffizienten zwischen 2·5 und 3, für die Aktivierungswärme zwischen 26 und 30 cal liegen.

Die so ermittelten Temperaturkoeffizienten gelten jedoch nur für die scheinbare Konstante k_s, die sich auf die Gesamtreaktion bezieht; da sich diese je nach der Ozonkonzentration und dem Partialdruck der anwesenden Gase in verschiedener Weise aus der monomolekularen und bimolekularen Reaktion zusammensetzt, sind die Temperaturkoeffizienten von k_s nicht exakt miteinander vergleichbar. Riesenfeld und Bohnholtzer haben für den Zerfall in reinem

---

[1]) Tolman und Wulf, loc. cit. S. 1651.

Tabelle 6. **Bestimmung der Aktivierungswärme.**

Nr.	Art der Versuche	T	Quot. d. Konst. k_s	Bei $c \cdot 10^3$	Aktiv. Wärme (Cal)
38	*Ar*	373·2 363·4	$\frac{13·4}{4·8} = 2·79$	3·14	28·0
39	*Ar*	373·1 363·1	$\frac{14·3}{4·8} = 2·98$	3·02	30·4
42	CO_2	373·0 363·2	$\frac{27·5}{9·9} = 2·78$	1·64	27·8
43	O_2	372·9 363·0	$\frac{7·0}{2·5} = 2·80$	3·75	28·2
44	CO_2	373·1 363·0	$\frac{18·3}{6·4} = 2·86$	2·63	27·8
45	O_2	372·6 363·1	$\frac{7·7}{2·8} = 2·75$	4·25	27·2
47	*He*	372·6 363·0	$\frac{11·6}{4·4} = 2·64$	3·37	26·1
48	*He*	372·4 363·0	$\frac{9·8}{3·9} = 2·51$	3·13	26·1
49	*He*	372·2 363·0	$\frac{20·1}{7·8} = 2·58$	2·13	27·7
50	*He*	372·6 363·0	$\frac{12·6}{4·8} = 2·63$	2·87	27·0
52	O_2	373·0 363·0	$\frac{8·7}{3·2} = 2·72$	3·63	26·9

Sauerstoff die wahren Temperaturkoeffizienten, und zwar für k_1 1·8 und für k_2 2·9 berechnet. Zum Vergleich damit haben wir die wahren Temperaturkoeffizienten für die Versuche 47, 48, 49 und 50 mit Helium ermittelt; in diesen Versuchen, die eine geschwinde monomolekulare Reaktion haben, macht sich diese durch ihren kleineren Temperaturkoeffizienten stark geltend, so dass die Temperaturkoeffizienten von k_s kleiner als bei Versuchen mit anderen Gasen gefunden wurden (Tabelle 6). Die wahren Konstanten sind:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t_{363^\circ}} = 8·3 \cdot 10^{-3} \cdot c + (2·3 + 0·0029 \cdot (\Pi_{He})) \cdot c^2,$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t_{373^\circ}} = 14·1 \cdot 10^{-3} \cdot c + (6·4 + 0·010 \cdot (\Pi_{He})) \cdot c^2 \text{ (Tabelle 4).}$$

Um den Vergleich bei einer Heliumkonzentration unmittelbar zu ermöglichen, sind die Konstanten bei beiden Temperaturen auf den Heliumpartialdruck bei einer Temperatur, und zwar 90° C, be-

zogen worden. Die bei 100° gefundenen monomolekularen Konstanten k_1' sind der Hemmung durch Sauerstoff entsprechend korrigiert; diese Korrektion wurde aus den eigenen Versuchen und den von RIESENFELD und BOHNHOLTZER bestimmten Temperaturkoeffizienten 1·8 für k_1 errechnet. Im Mittel ergeben sich die Temperaturkoeffizienten für 10°:

(zwischen 363° und 373° abs.) zu 1·7 für k_1, 3·1 für k_2.

Demnach sind auch die wahren Temperaturkoeffizienten durch den Heliumzusatz nicht wesentlich verändert.

Für die mittleren Temperaturkoeffizienten 1·8 bzw. 3·0 ergeben sich Aktivierungswärmen pro Mol O_3 von 16 für die monomolekulare und 15 cal für die bimolekulare Reaktion.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

A) Versuche mit Sauerstoff.

Das von RIESENFELD und BOHNHOLTZER gefundene Resultat, dass nämlich die bimolekulare Reaktion vom Sauerstoffdruck unabhängig ist, dass andererseits die monomolekulare Reaktion gehemmt wird, hat sich bestätigen lassen. Obwohl nur Sauerstoff von einer Herkunft verwandt worden ist, macht die immer wieder gefundene Reproduzierbarkeit sehr wahrscheinlich, dass in diesen Versuchen die Grenzzerfallsgeschwindigkeit des reinen Ozons gemessen worden ist.

Die von RIESENFELD und BOHNHOLTZER zur Darstellung ihrer Versuche in einem kleineren Druckgebiet zwischen 200 und 700 mm *Hg* angenommene Abhängigkeit der monomolekularen Reaktion vom Gesamtdruck $((\Sigma\Pi) = (\Pi_G) + (\Pi_{O_3}) + (\Pi_{O_2}))$, ergab eine empirische Formel: $k_{1_{363°}} = \frac{1{\cdot}8}{(\Sigma\Pi)}$, die ihre Versuche gut wiedergibt. Sie ist auch in Übereinstimmung mit der hier zwischen 100 und 1000 mm *Hg* gefundenen Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck nach der exakteren linearen Formel, die auch für kleinere Sauerstoffdrucke gültig ist:

$$k_{1_{363°}} = (7{\cdot}0 - 0{\cdot}0056 \cdot (\Pi_{O_2})) \cdot 10^{-3}.$$

Wie anfangs erwähnt, haben JAHN, PERMAN und GREAVES, GRIFFITH und MC KEOWN und TOLMAN und WULF im Gegensatz zu diesem sicheren Befund ihre Versuche anders gedeutet. Sie berechneten ihre Versuche rein bimolekular und fanden hemmende Wirkung des Sauerstoffs auf die bimolekulare Reaktion proportional seinem Partialdruck bzw. dem Gesamtdruck des von ihnen untersuchten verdünnten Ozons.

Zunächst sei nun gezeigt, dass zwischen ihren und unseren Versuchsergebnissen kein Widerspruch besteht. Dazu sind in der folgenden Tabelle 7 mit Hilfe der von Riesenfeld und Bohnholtzer und von uns gefundenen wahren Konstanten k_1 und k_2 die scheinbare Konstante $k_s = k_2 + \frac{k_1}{c}$ für die verschiedenen Sauerstoffdrucke und Ozonkonzentrationen, bei denen die Forscher gemessen haben, zurückberechnet. Die Ozonkonzentration kann jedoch nur geschätzt werden; es wurde im Durchschnitt ein etwa 5%iges Ozon angewandt, dessen Konzentration c in demselben Verhältnis wie der Gesamtdruck variiert wurde. Der hieraus zurückberechnete Gang von k_s stimmt hinreichend gut mit den von den Autoren gefundenen k_s-Werten überein, die in den darüber stehenden Spalten angegeben sind; für die Abweichungen muss berücksichtigt werden, dass die Ozonkonzentrationen sicherlich verschieden waren.

Tabelle 7. $k_s = \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t}}{c^2}$ für 100° C in Liter/Mol. Min.

Nach	Ungefährer Sauerstoffdruck mm Hg 1000	760	300	$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$
	Ungefähre Ozonkonzentration Mol/Liter · 10^3 2·5	1·9	0·75	$\frac{1}{\text{cm}}$
Warburg	7·6	—	—	20
Jahn	7·8	10·1	25·4	etwa 20
Perman u. Greaves	—	9·5	18·4	0·7
Griffith u. Mc Keown	8·3	10·3	18·1	1·7
Tolman u. Wulf	—	10·2	28 17·8	zwischen 1·2 u. 7·7
Riesenfeld u. Bohnholtzer (zurückberechnet mit k_1 u. k_2)	8·0	9·0	20·7	0·8
Riesenfeld u. Waszmuth (zurückberechnet mit k_1 u. k_2)	7·9	9·5	19·6	0·8

Der Widerspruch betreffs der Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck liegt demnach nicht in den Versuchsergebnissen, sondern in der Deutung. Auf Grund unserer Darstellungsweise ist die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck eine scheinbare; sie wird dadurch vorgetäuscht,

dass die scheinbare Konstante k_s, die proportional $\frac{k_1}{c}$ ansteigt, bei verschiedener Ozonkonzentration verglichen wird. Wenn diese Deutung zutrifft, so ist zu verlangen, dass beim Vergleich von k_s für dieselbe Ozonkonzentration eine bedeutend geringere Hemmung durch Sauerstoff zu beobachten ist, die nur auf die Abhängigkeit der monomolekularen Reaktion, k_1, vom Sauerstoffdruck zurückzuführen ist. Tatsächlich zeigen die Versuche mit Sauerstoffzugabe von Tolman und Wulf[1]) keinen ausgesprochenen Effekt gegenüber dem Originalgas. Ebenso fanden auch Chapman und Jones[2]) nach derselben Methode keinen Einfluss des Sauerstoffs.

Zum Vergleich die folgende Zusammenstellung:

$$k_s = \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t}}{c^2} \text{ für } 100^\circ \text{ C.}$$

Nach	(Π_{O_2})	k_s	(Π_{O_2})	k_s
Chapman und Jones . . (Mittel aus 3 Versuchen)	760	27	380	29
Tolman und Wulf . . . (Mittel aus 3 Versuchen)	520	16·5	290	17·8

Damit darf als erwiesen gelten, dass die zuerst von Jahn (1906) behauptete Abhängigkeit der bimolekularen Reaktion vom Sauerstoffdruck nicht besteht.

Die monomolekulare Reaktion ist in einer Reihe von statischen Versuchen von Warburg[3]), Jahn und Tolman und Wulf sehr klein gefunden worden, da der Gang von k_s auch bei niedriger Ozonkonzentration nahezu gleich 0 ist. Es kann vermutet werden, dass diese Versuche unter besonders sauberen Bedingungen verliefen; jedoch ist der Absolutwert der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bzw. der scheinbaren Konstante k_s ebenso gross wie bei Perman und Greaves und Griffith und Mc Keown, die in ihren Versuchen stets einen ausgesprochenen Gang gefunden haben. Aus der absoluten Grösse der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken und Ozonkonzentrationen, die in Gefässen mit sehr, bis zu 20fach, verschiedenem

[1]) Tolman und Wulf, loc. cit., S. 1205, Tabelle 3. [2]) Die Konstanten dieser Arbeit wurden von Tolman und Wulf übernommen, loc. cit., S. 1204, Tabelle 2. [3]) Warburg, loc. cit.

Verhältnis $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$ (Tabelle 7, Längsspalte 3) in allen diesen Versuchen gleich gross gefunden worden ist, geht jedoch hervor, dass nicht nur die bimolekulare Reaktion, sondern auch ein Grenzwert der monomolekularen Reaktion unabhängig von der Gefässoberfläche reproduzierbar ist.

B) Versuche mit Argon, Helium, Stickstoff, Kohlendioxyd.

Wie für den Sauerstoff so sind auch für diese Gase spezifische, vom Partialdruck der Gase abhängige Zerfallsgeschwindigkeiten des Ozons erhalten worden. Dass die gefundenen Wirkungen tatsächlich auf die betreffenden Gase zurückzuführen sind, ergibt sich besonders aus der Reproduzierbarkeit mit Gas von verschiedener Herkunft. Für die Reproduzierbarkeit der Versuche wurde eine Fehlerbreite von etwa 20%, bei den Kohlensäureversuchen eine noch grössere von etwa 30% als noch zulässig angenommen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die monomolekulare Konstante k_1 um so ungenauer bestimmt ist, je mehr die bimolekulare Reaktion überwiegt. Dieser Fehler in der Berechnung macht sich dadurch geltend, dass die monomolekulare Reaktion leicht zu klein gefunden wird. Es könnte nun vermutet werden, dass die von uns gefundene spezifische Hemmung der monomolekularen Reaktion auf diesem systematischen Fehler in der Berechnung beruhe. Das trifft jedoch nicht zu, sonst müsste diese Hemmung umgekehrt wie die Beschleunigung der bimolekularen Reaktion verlaufen.

Zur Darstellung unserer Versuche ist angenommen worden, dass die Gase additiv wirken. Dass diese Annahme jedenfalls annähernd richtig ist, geht aus der übereinstimmenden Form der Konstanten hervor:

$$k_1 = A_1 + B_{1_G} \cdot (\Pi_G)$$

$$k_2 = A_2 + B_{2_G} \cdot (\Pi_G) \quad \text{(Tabelle 8).}$$

Tabelle 8. Wahre monomolekulare und bimolekulare Konstanten ($T = 363°$).

Gasart	$k_1 = A_1 + B_{1_G} \cdot (\Pi_G)$	$k_2 = A_2 + B_{2_G} \cdot (\Pi_G)$
He	$(8.3 - 0 \cdot (\Pi_{He})) \cdot 10^{-3}$	$2.3 + (0.0029 \cdot (\Pi_{He}))$
N_2	$(7.0 - 0.0025 \cdot (\Pi_{N_2})) \cdot 10^{-3}$	$2.3 + (0.0041 \cdot (\Pi_{N_2}))$
O_2	$(7.0 - 0.0056 \cdot (\Pi_{O_2})) \cdot 10^{-3}$	$2.4 + (0 \cdot (\Pi_{O_2}))$
Ar	$(8.5 - 0.0058 \cdot (\Pi_{Ar})) \cdot 10^{-3}$	$2.3 + (0.0029 \cdot (\Pi_{Ar}))$
CO_2	$(8.3 - 0.010 \cdot (\Pi_{CO_2})) \cdot 10^{-3}$	$2.3 + (0.010 \cdot (\Pi_{CO_2}))$

Durch Extrapolation auf den Partialdruck = 0 gelangt man für alle Gase zu demselben Grenzwert $k_2 = A_2 = 2 \cdot 3$, in guter Übereinstimmung mit dem für das Ozonsauerstoffgemisch gefundenen Mittelwert $k_2 = 2 \cdot 4$. Durch dieselbe Extrapolation ergeben sich für die monomolekulare Konstante Grenzwerte $k_1 = A_1$ zwischen 7·0 und $8 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$, die gut mit dem für Sauerstoff gefundenen Wert $k_1 = A_1 = 7 \cdot 0$ übereinstimmen. Diese Konstanten A_1 und A_2 bestimmen die Grenzzerfallsgeschwindigkeit des reinen Ozons in Abwesenheit von indifferenten Gasen.

Die spezifische Wirkung der Gase kommt in den Formeln zum Ausdruck durch die von Gas zu Gas verschiedenen Proportionalitätsfaktoren B_{1_G} und B_{2_G}. Der Faktor B_{2_G} ist für sämtliche Gase positiv, d. h. sie beschleunigen die bimolekulare Reaktion, und zwar abnehmend mit der Reihenfolge ungefähr in dem Verhältnis:

$$\begin{matrix} 10 & : & 4 & : & 3 & : & 3 & : & 0 \\ CO_2 & & N_2 & & Ar & & He & & O_2 \end{matrix}$$

B_{1_G} ist durchgängig negativ, die Gase hemmen die monomolekulare Reaktion zunehmend mit der Reihenfolge im Verhältnis der Zahlen:

$$\begin{matrix} 0 & : & 3 & : & 6 & : & 6 & : & 10 \\ He & & N_2 & & Ar & & O_2 & & CO_2. \end{matrix}$$

Da im Mittel bei demselben Sauerstoffdruck gemessen worden ist, hat die für die Berechnung berücksichtigte additive Korrektion für die Wirkung des Sauerstoffs auf die Grösse und Reihenfolge dieser Faktoren keinen grossen Einfluss; sie bleiben also auch bestehen, selbst wenn die Korrektion fehlerhaft wäre.

Es erscheint auffällig, dass ausser dem Sauerstoff alle übrigen Gase die bimolekulare Reaktion beschleunigen. Daraus könnte gefolgert werden, dass der Sauerstoff allein dem Ozon gegenüber chemisch indifferent ist, dass die Beschleunigung also auf chemische Reaktion des Ozons mit dem Zusatzgas zurückzuführen ist. Hinsichtlich der Kohlensäure, die extrem hoch beschleunigt, erscheint diese Erklärung möglich; sie ist aber unwahrscheinlich, da auch die Edelgase, und zwar übereinstimmend, beschleunigen. Auch die Wirkung der anderen Gase ausser dem Sauerstoff darf also als die indifferenter Gase bezeichnet werden.

Die zum Vergleich vorliegenden Versuche von Griffith und Mc Keown mit Fremdgasen zeigen ebenfalls deutliche Beschleunigung der Zerfallsgeschwindigkeit proportional dem Gaszusatz. Die Grösse

ihrer scheinbaren Konstanten k_s lässt sich ziemlich gut mit den von uns gefundenen Formeln und Werten für k_1 und k_2 zurückberechnen, wenn man für ihre Versuche etwa 5 vol.%iges Ozon annimmt und die Hemmung der monomolekularen Reaktion durch Sauerstoff berücksichtigt. Dafür in der folgenden Tabelle 9 einige Beispiele, aus der die Daten ohne Erklärung ersichtlich sind.

Die Übereinstimmung ist eine recht gute, wenn berücksichtigt wird, dass für die Berechnung die Ozonkonzentration nicht bekannt ist und darum nur annähernd geschätzt werden konnte. Erhebliche Unterschiede zeigen sich nur bei den Versuchen mit Argon; diese sind sicherlich durch gasfremde Katalyse beschleunigt. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Gase ist von GRIFFITH und MC KEOWN anders angegeben worden; bezogen auf die normale Zerfallsgeschwindigkeit von Ozonsauerstoffgemischen desselben Sauerstoffpartialdruckes beschleunigen die Gase abnehmend in der Reihenfolge Ar, N_2, CO_2, He. Diese Reihenfolge ist jedoch eine rein zufällige, da sie sich auf die scheinbare Konstante k_s bezieht; sie würde eine ganz andere sein, wenn die Forscher bei einem anderen Partialdruck des Zusatzgases und bei einer anderen Ozonkonzentration gemessen hätten.

Tabelle 9. Versuche von GRIFFITH und MC KEOWN.

Nr.	Gas	°C	$(\Sigma\Pi)$	(Π_{O_2})	(Π_G)	k_s gef.	k_s ber.
39	N_2	99·8	1003	334	669	24·6	25
44	He	99·0	976	325	651	22·3	18·7
45	He	99·0	974	325	649	21·9	
38	He	100·3	1026	770	256	10·6	14
40	CO_2	99·9	1004	335	669	24·4	25
35	CO_2	99·6	754	440	314	17·7	22
42	Ar	99·4	993	331	662	29·0	16·5
43	Ar	99·3	984	328	856	27·8	

Die Versuche von RIESENFELD und BOHNHOLTZER, die schon ausführlich im experimentellen Teil bewertet worden sind, fügen sich denen unserer Arbeit gut ein, soweit nicht offensichtlich gasfremde Katalyse vorliegt.

Neuerdings untersuchten RIESENFELD und SCHUMACHER[1]) den thermischen Zerfall bei kleinen Gesamtdrucken. Auch aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Ozonzerfall bei niedrigen Ozon-

[1]) RIESENFELD und SCHUMACHER, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 268. 1928.

konzentrationen nahezu rein monomolekular verläuft, und dass diese Reaktion wahrscheinlich keine reine Oberflächenreaktion ist. Bemerkenswert ist, dass die von ihnen gefundene Konstante ungefähr nur halb so gross ist, wie der Mittelwert der von uns, Riesenfeld und Bohnholtzer und anderen gefundenen Werte (Tabelle 7). Wie die Verfasser hervorheben, sind die Konstanten deshalb so klein gefunden worden, weil nur die niedrigsten Werte berücksichtigt wurden. Dieses Verfahren empfahl sich bei der Untersuchung von Riesenfeld und Schumacher deshalb, weil auf diese Weise die Wandreaktion, die bei den kleinen von den Verfassern angewandten Ozonkonzentrationen und Gesamtdrucken stark hervortritt, am besten ausgeschlossen werden konnte.

In dem von ihnen untersuchten Druckgebiet $((\overset{m}{\Sigma\Pi}) \sim 60$ mm $Hg)$ erschien die Reaktionsgeschwindigkeit als unabhängig vom Partialdruck zugesetzter Gase. Dieser Befund ist auch nach unseren Versuchen zu erwarten; denn ein Gaszusatz von z. B. 100 bis 200 mm Hg verursacht eine Erniedrigung von nur etwa 10 bis 20% des Absolutwertes der Konstante, die nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden kann.

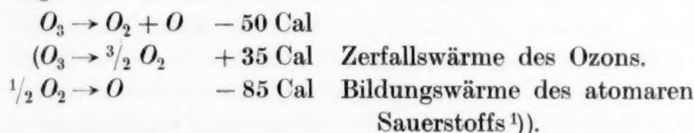
Die Annahme der Druckunabhängigkeit der monomolekularen Reaktion stützen Riesenfeld und Schumacher im wesentlichen auf Versuch 25. Dieser zeigt nämlich bei hohem Druck (Sauerstoff) dieselbe Konstante, die sie auch bei niedrigen Drucken gefunden haben. Jedoch darf dieser Versuch aus dem folgenden Grunde nicht mit ihren übrigen Versuchen verglichen werden: Er wurde nämlich in unserer Apparatur ausgeführt, da die Apparatur von Riesenfeld und Schumacher die Herstellung so hoher Drucke nicht ermöglichte. Die hierbei gefundene Konstante ($k_{1_{363^\circ}} = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der von uns im gleichen Druckgebiet $((\overset{m}{\Pi}_{O_2}) = 925$ mm $Hg)$ erhaltenen überein. Sicherlich ist sie aber, wie alle unsere Konstanten, im Vergleich mit denen von Riesenfeld und Schumacher zu hoch und nur zufällig dem Absolutwert nach von derselben Grösse wie ihre übrigen Konstanten. Weil Versuch 25 so aus der Versuchsreihe von Riesenfeld und Schumacher herausfällt, darf, nachdem unsere zahlreichen Versuche eine Druckabhängigkeit sehr wahrscheinlich machen, aus diesem allein nicht mehr auf eine Druckunabhängigkeit der monomolekularen Reaktion geschlossen werden.

Da die bimolekulare Reaktion bei der Auswertung der Versuche von RIESENFELD und SCHUMACHER als Korrektionsglied berücksichtigt wurde, ist die Beschleunigung der bimolekularen Reaktion durch indifferente Gase ausser dem Sauerstoff auch durch diese Versuche indirekt bestätigt.

Deutung der Versuchsergebnisse.

I. Monomolekulare Reaktion.

Man kann nicht annehmen, dass die monomolekulare Zerfallsreaktion nur durch den Primärvorgang zustande kommt nach der Gleichung:



$O_3 \rightarrow O_2 + O$ -50 Cal
($O_3 \rightarrow {}^3/_2\, O_2$ $+35$ Cal Zerfallswärme des Ozons.
${}^1/_2\, O_2 \rightarrow O$ -85 Cal Bildungswärme des atomaren Sauerstoffs[1])).

Denn diese Reaktion würde mindestens eine Energie von 50 cal erfordern, während nach dem Temperaturkoeffizienten eine Aktivierungswärme von nur 16 cal benötigt wird. Es fehlen also noch 34 cal. Der Zerfall kann demnach einmal nicht spontan vor sich gehen, etwa durch Schwankungen der inneren Energie der Ozonmolekel; hinzu kommt, dass die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch indifferente Gase nicht erklärbar wäre, wenn der Zerfall nur auf dem Eintreten von spontanen Primärprozessen beruhte. Es ist ferner ausgeschlossen, dass eine indifferente Molekel beim Zusammenstoss einer Ozonmolekel soviel kinetische Energie abgibt, dass dadurch ein Zerfall der Ozonmolekel in molaren und atomaren Sauerstoff erfolgen kann.

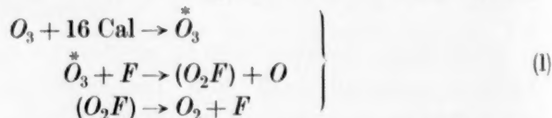
Die wahrscheinlichste Annahme scheint uns nun die zu sein, dass der Primärvorgang, dessen Aktivierungswärme 16 cal beträgt, ein ganz anderer Prozess ist, nämlich der Zerfall von Ozon durch Reaktion mit irgendwelchen Fremdstoffen; diese Reaktion muss so beschaffen sein, dass sie mindestens die für die Bildung des atomaren Sauerstoffs noch fehlende Energie von 34 cal liefert, und dass sich der Fremdstoff immer wieder regeneriert. Extremfälle eines solchen Ozonzerfalls, bei dem die monomolekulare Reaktion stark hervortritt, sind experimentell oft beobachtet worden. Andererseits sind zahlreiche Versuche bekannt, besonders von RIESENFELD und SCHU-

---

[1]) Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 101. 1927.

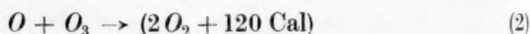
MACHER, in denen die monomolekulare Reaktion mit kleinerer Geschwindigkeit verläuft. Diese scheinbar ganz unregelmässige und unbeeinflussbare Schwankung im Hervortreten oder Zurücktreten der monomolekularen gegenüber der bimolekularen Reaktion spricht für die hier vertretene Annahme, dass die erste Auslösung derselben in der Einwirkung des Ozons auf Spuren eines Fremdstoffes zu suchen ist. Dieser kann entweder gasförmig sein (z. B. Hahnfettdämpfe) oder als Suspension im Gase schweben (z. B. Staubteilchen). Es können aber auch ausgezeichnete Stellen der Gefässwand auslösend wirken, also etwa Phasengrenzlinien im Sinne von SCHWAB und PIETSCH[1]). Solche Stellen sind nicht gleichmässig über die ganze Oberfläche verteilt, so dass eine Proportionalität zwischen Oberfläche und Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu bestehen braucht.

Diese Reaktion kann nach dem folgenden Schema verlaufen:

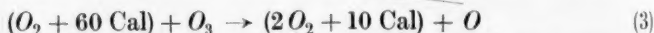


$$\left.\begin{aligned} O_3 + 16\text{ Cal} &\rightarrow \overset{*}{O}_3 \\ \overset{*}{O}_3 + F &\rightarrow (O_2F) + O \\ (O_2F) &\rightarrow O_2 + F \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Der gebildete atomare Sauerstoff vermag nun eine Kette von Sekundärprozessen hervorzurufen. Es sei beispielsweise die folgende mögliche Kette hingeschrieben:



$$O + O_3 \rightarrow (2\,O_2 + 120\text{ Cal}) \quad (2)$$



$$(O_2 + 60\text{ Cal}) + O_3 \rightarrow (2\,O_2 + 10\text{ Cal}) + O \quad (3)$$

D. h., es bildet sich nach Gleichung (3) immer wieder atomarer Sauerstoff, der nach Gleichung (2) mit Ozon reagiert.

Zur Deutung der hemmenden Wirkung indifferenter Gase kann man annehmen, dass sie die Kette in spezifischer Weise abbrechen; dann hätte man eine Parallelität mit dem Einfluss der Fremdgase auf die photochemische Reaktion zu erwarten. Eine solche scheint auch vorhanden zu sein[2]), doch zeigen sich immerhin bemerkenswerte Abweichungen in der relativen Wirksamkeit der Gase[3]).

Oder aber man kann annehmen, dass indifferente Gase die Primärreaktion dadurch hemmen, dass sie die aktiven reaktionsauslösenden Bezirke bedecken und so das Ozon verdrängen. Ihre

[1]) SCHWAB und PIETSCH, Z. physikal. Chem. (B), **1**, 385. 1928. [2]) KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Chem. **117**, 337. 1925. [3]) E. H. RIESENFELD, Z. angew. Chem. **42**, 733. 1929.

Wirksamkeit müsste dann um so grösser sein, je leichter sie im Verhältnis zu Ozon adsorbierbar sind. Tatsächlich hat *He* praktisch keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, während die anderen Gase in der Reihenfolge N_2, O_2, Ar, CO_2 hemmen, zunehmend mit der kritischen Temperatur und daher etwa mit ihrer Adsorbierbarkeit.

II. Bimolekulare Reaktion.

Durch einfache Berechnung lässt sich zeigen, dass die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion nicht erklärbar ist, wenn wir annehmen, dass der Zerfall nur in Primärvorgängen stattfindet, die für die gefundene Aktivierungswärme nach dem MAXWELLschen Verteilungsgesetz zulässig sind[1]).

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall des Zusammenstosses zweier Ozonmolekeln $2\,O_3 = 3\,O_2$.

Im allgemeinen lässt sich die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeit dadurch deuten, dass man gleich setzt:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = 2 \cdot Z \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} = 2 \cdot Z \frac{\text{Wirksame Zusammenstösse}}{\text{Gesamtzahl der Zweierstösse}}.$$

Darin bedeuten: $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ Reaktionsgeschwindigkeit in Molekeln pro Kubikzentimeter und Sekunde, Z die Gesamtzahl der Zweierstösse pro Kubikzentimeter und Sekunde, Q die nach der ARRHENIUSschen Gleichung berechnete Aktivierungswärme. Unter der Voraussetzung, dass jeder Stoss zwischen aktivierten Molekeln zur Reaktion führt, ist also das Verhältnis $e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$ gleich dem statistisch errechneten.

Die Aktivierungswärme Q für den Umsatz $2\,O_3 = 3\,O_2$ errechnet sich aus dem Temperaturkoeffizienten $\frac{k_2^{T+10}}{k_2^{T}} = 3{\cdot}0$ zwischen 363 und 373° abs. zu $Q = 30$ cal. Für diese Aktivierungswärme ist nun das Verhältnis der Zahl der aktiven Molekeln N_1 zur Gesamtzahl der Molekeln N bestimmt zu:

$$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \text{ ungefähr gleich } 10^{-18}.$$

Die Molekularstatistik liefert andererseits aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit das Verhältnis der wirksamen Zusammenstösse zur Gesamtzahl der Zusammenstösse. Die bimolekulare Konstante ist:

---

[1]) Ähnliche Überlegungen finden sich z. B. bei BELTON, GRIFFITH und MC KEOWN, J. Chem. Soc. London 2, 3163. 1926.

Für 363° abs. $k_2 = 2{\cdot}3$ Liter/Mol. Min.

oder
$$k_2 = \frac{2{\cdot}3 \cdot 1000}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 60} \text{ cm}^3/\text{Molekeln Sek.}$$

Daraus ergibt sich für eine Konzentration von 1 Mol in 22·41 Litern eine Zerfallsgeschwindigkeit von:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{2{\cdot}3 \cdot 1000 \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}{60 \cdot (22410)^2} = 4{\cdot}6 \cdot 10^{16} \text{ Molekeln/cm}^3 \text{ Sek.}$$

Die Zahl der wirksamen Zusammenstösse ist also $2{\cdot}3 \cdot 10^{16}$. Die Gesamtzahl der Zweierstösse errechnet sich in bekannter Weise[1]) zu ungefähr $Z = 10^{28}$. Daraus ergibt sich das Verhältnis:

$$\frac{\text{Wirksame Zusammenstösse}}{\text{Gesamtzahl der Zweierstösse}} \text{ ungefähr gleich } 10^{-12}.$$

Aus dieser Berechnung geht demnach hervor: Während nach dem Verteilungsgesetz jeder $10^{18\text{te}}$ Stoss wirksam sein sollte, ist nach der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit jeder $10^{12\text{te}}$ Stoss wirksam, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist 10^6mal grösser gefunden worden als der Aktivierungswärme entsprechen würde.

Eine ähnliche Rechnung lässt sich auch für einen Dreierstoss durchführen, bei dem zwei Ozonmolekeln und eine dritte indifferente Molekel zusammentreffen. Für diesen Fall ist die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit relativ noch viel grösser als bei Zweierstössen; denn für ungefähr vergleichbare Konzentrationen von Ozon und indifferentem Gas ist nach Überschlagsrechnung[2]) und nach einer statistischen Formel nach Tolman[3]) die Zahl der möglichen Dreierstösse um ungefähr 10^3 bis 10^4mal kleiner als die Zahl der möglichen Zweierstösse. Daher ergibt sich für Dreierstösse das Verhältnis:

$$\frac{\text{Wirksame Zusammenstösse}}{\text{Gesamtzahl der Dreierstösse}} \text{ ungefähr gleich } 10^{-9}.$$

D. h., die Reaktionsgeschwindigkeit ist für diese Annahme 10^9 mal grösser als dem Maxwellschen Verteilungsgesetz für die gefundene Aktivierungswärme entsprechen würde.

Es entsteht also, wenn man die Reaktion nur durch Primärvorgänge, entweder als Zweierstoss oder als Dreierstoss, erklären will, die Frage, woher die für diesen grösseren Umsatz notwendige Energie nachgeliefert wird. Dasselbe gilt auch für eine Deutung, die

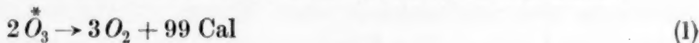
---

1) Z. B. Eucken, Grundriss, 2. Aufl., S. 75. 2) Bodenstein, Z. physikal. Chem. 100, 68. 1922. 3) Tolman, Statistical Mechanics, S. 250.

Griffith und Mc Keown in ihrer ersten Arbeit[1]) zu diesem Gegenstand geben. Sie führen die bimolekulare Reaktion und die spezifische Wirkung indifferenter Gase auf Spontanzerfall eines Komplexes zweier aktivierter Ozonmolekeln und gleichzeitig auf Zweierstoss dieses Komplexes und einer anderen Molekelart zurück. Über die Lebensdauer des Komplexes machen sie keine besonderen Annahmen. Wir haben zwar keine Möglichkeit sie zu bestimmen, es ist aber zu vermuten, dass sie sich von der Stosszeit eines Dreierstosses nicht wesentlich unterscheidet. Für diesen Fall ist die Annahme von Griffith und Mc Keown rechnerisch mit der von Dreierstössen identisch. Nimmt man eine sehr lange Lebensdauer an, so ist sie im günstigen Falle mit der Annahme von Zweierstössen identisch. Selbst wenn man gleichzeitigen spontanen Zerfall des Komplexes annimmt, so bleibt auch hier die Frage, woher die Energie stammt.

Wir müssen daraus folgern, dass ausser den Primärprozessen, deren Anzahl durch den Temperaturkoeffizienten bestimmt ist, noch Sekundärprozesse stattfinden. Dafür bestehen verschiedene Möglichkeiten.

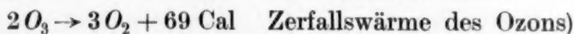
Wir können z. B. Kettenreaktion annehmen. Da der Ozonzerfall stark exotherm ist, stehen nach jeder Zerfallsreaktion,



$$2\overset{*}{O}_3 \rightarrow 3\,O_2 + 99\ \text{Cal} \qquad (1)$$

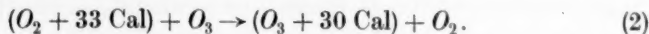


$$(2\overset{*}{O}_3 = 2\,O_3 + 30\ \text{Cal} \quad \text{Aktivierungswärme.}$$



$$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2 + 69\ \text{Cal} \quad \text{Zerfallswärme des Ozons)}$$

bei gleicher Verteilung der Energie auf die Reaktionsprodukte pro Mol Sauerstoff noch 33 cal zur Verfügung. Diese Energie kann auf Ozon übertragen werden:



$$(O_2 + 33\ \text{Cal}) + O_3 \rightarrow (O_3 + 30\ \text{Cal}) + O_2\,. \qquad (2)$$

Von diesen 33 cal werden 30 zur Aktivierung des Ozons benötigt (3 dissipiert); es schliesst sich sodann wieder die Reaktion (1) an. Dadurch, dass drei aktivierte Sauerstoffmolekeln entstehen, findet bei jedem Ozonzerfall eine dreifache Gabelung der Reaktionskette statt, so dass Ketten von im Mittel 12 Gliedern genügen, um 10^6 Molekeln zu zertrümmern. Nimmt man als Primärreaktion Dreierstösse an, so müsste ein Explosionskern von 10^9 Reaktionen mit einer Kettenlänge von 19 Gliedern entstehen. Diese geringe Gliederzahl steht in Übereinstimmung mit der Wandunabhängigkeit der Reaktion.

---

[1]) Griffith und Mc Keown, loc. cit., J. Chem. Soc. London 127, 2086. 1925.

Der verschiedene Einfluss indifferenter Gase wäre schwer zu deuten, wenn man nur Primärprozesse annehmen wollte. Da sich, wie oben gezeigt wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit gut unter Zuhilfenahme einer Energiekette beschreiben lässt, erscheint es naheliegend anzunehmen, dass die Fremdgasmolekeln mit ihren spezifischen Stosseigenschaften in die Sekundärprozesse eingehen. Wir fanden in dem allerdings engen Temperaturbereich von 90 bis 100° C ungefähr dieselbe Aktivierungswärme in Gegenwart verschiedener Gase; das macht immerhin wahrscheinlich, dass es sich in allen Fällen um denselben Reaktionsmechanismus handelt, und dass also nur die Länge der Reaktionsketten von der Art des Gases abhängig ist. Im Maximum ist, bei Zusatz von CO_2, die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der in Sauerstoff um ungefähr das fünffache beschleunigt worden, dafür braucht man sich die Länge der Ketten um nur ein Glied verlängert zu denken, da sich die Reaktion weit verzweigt. Für den Fall des reinen Ozonzerfalls tritt nur der Sauerstoff als Energieüberträger in der Kette auf; und zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit deshalb unabhängig vom Partialdruck des Sauerstoffs, da bei höheren Drucken an der Art und Zahl der Kettenreaktionen durch Sauerstoffzugabe nichts geändert wird. Wir nehmen also an, dass durch Reaktion (1) aktivierte Sauerstoffmolekeln ihre Energie direkt auf Ozon übertragen; diese können ihre Energie auch an andere Sauerstoffmolekeln weitergeben, die sie ihrerseits wieder auf Ozon übertragen. Andere indifferente Gase, He, Ar, N_2, CO_2, beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Reihenfolge. Sie beteiligen sich an der freiwerdenden Energie und treten als Energieüberträger an die Stelle von Sauerstoff in die Kettenreaktion ein; da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ihrem Partialdruck wächst, scheinen sie geeigneter zu sein, die Energie auf Ozon zu übertragen, oder mit anderen Worten, sie konservieren die Energie verschieden lang und alle länger als Sauerstoff.

Es entsteht nun die Frage, warum die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Fremdgase bei anderen Reaktionen bisher nicht in dem Masse festgestellt werden konnte, wie wir es bei dem Ozonzerfall beobachtet haben. Der Effekt tritt offenbar nur dann in Erscheinung, wenn es sich wie bei dem sehr explosionsartigen Ozonzerfall um eine grosse Anzahl von Reaktionsfolgen handelt.

Zusammenfassung.

Der Ozonzerfall wurde in Gegenwart verschiedener indifferenter Gase (O_2, He, Ar, N_2, CO_2) in einem Druckgebiet zwischen 100 und 1000 mm Hg bei 90° und 100° C nach der statischen Methode untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich bei hinreichender Reinigung der Gase als unabhängig von ihrer Herstellung.

Die Gesamtreaktion lässt sich in eine monomolekulare und eine bimolekulare zerlegen, deren Konstanten k_1 und k_2 nach dem Ansatz $\frac{\Delta c}{\Delta t} = k_1 \cdot c + k_2 \cdot c^2$ errechnet wurden. Die Konstanten haben die allgemeine Form:

$$k_1 = A_1 + B_{1_G} \cdot (\Pi_G) \text{ 1/Min.}$$
$$k_2 = A_2 + B_{2_G} \cdot (\Pi_G) \text{ Liter/Mol. Min.}$$

Es bedeuten A_1 und A_2 von der Gasart unabhängige Konstanten, B_{1_G} und B_{2_G} spezifische Proportionalitätsfaktoren, (Π_G) Partialdruck des indifferenten Gases in Millimeter Hg. A_1 und A_2 sind die Konstanten der Grenzzerfallsgeschwindigkeit des reinen Ozons für die monomolekulare und bimolekulare Reaktion; sie betragen im Mittel $A_1 = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$, $A_2 = 2{\cdot}3$.

B_{1_G} ist negativ, d. h. die Gase hemmen die monomolekulare Reaktion, und zwar im Verhältnis:

$$\begin{matrix} 0 & : & 3 & : & 6 & : & 6 & : & 10 \\ He & & N_2 & & Ar & & O_2 & & CO_2 \end{matrix}$$

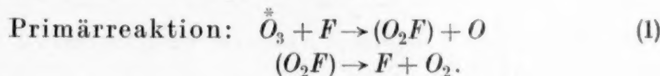
zunehmend mit der Reihenfolge.

B_{2_G} ist positiv, die Gase beschleunigen die bimolekulare Reaktion proportional ihrem Partialdruck abnehmend in der Reihenfolge im Verhältnis:

$$\begin{matrix} 10 & : & 4 & : & 3 & : & 3 & : & 0 \\ CO_2 & & N_2 & & Ar & & He & & O_2. \end{matrix}$$

Der Temperaturkoeffizient wird durch zugesetzte Gase nicht wesentlich verändert; er beträgt zwischen 90° und 100° C für die monomolekulare Reaktion 1·8, für die bimolekulare Reaktion 3·0.

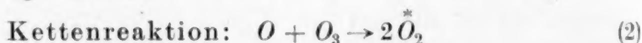
Die monomolekulare und die bimolekulare Reaktion können beide als Kettenreaktionen beschrieben werden. Die monomolekulare Reaktion verläuft danach in folgender Weise:



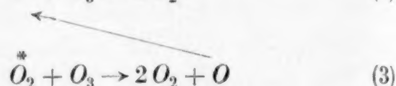
Primärreaktion: $\overset{*}{O}_3 + F \rightarrow (O_2F) + O$ (1)

$(O_2F) \rightarrow F + O_2$.

Die Primärreaktion, bei der die Aktivierungswärme verbraucht wird, wird durch Spuren eines Fremdstoffes *F* ausgelöst, der sich immer wieder regeneriert.



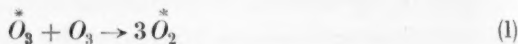
Kettenreaktion: $O + O_3 \to 2\overset{*}{O}_2$ (2)



$\overset{*}{O}_2 + O_3 \to 2\,O_2 + O$ (3)

Die bei der Primärreaktion (1) gebildeten Sauerstoffatome zertrümmern Ozonmolekeln (2). Hierbei entstehen energiereiche Sauerstoffmolekeln, die ebenfalls ozonzertrümmernd wirken können und dabei neue Sauerstoffatome bilden (3). Indifferente Gase wirken reaktionsverzögernd, indem sie entweder die Kette abbrechen oder die die Primärreaktion auslösenden aktiven Bezirke bedecken.

Die bimolekulare Reaktion lässt sich durch folgendes Kettenschema beschreiben:



$\overset{*}{O}_3 + O_3 \to 3\overset{*}{O}_2$ (1)



$\overset{*}{O}_2 + O_3 \to O_2 + \overset{*}{O}_3$ (2)

Die bei der Reaktion entstehenden energiereichen Sauerstoffmolekeln (1) übertragen ihre Energie direkt oder über andere Sauerstoffmolekeln auf Ozon (2); die indifferenten Gase wirken dadurch beschleunigend, dass sie an Stelle von Sauerstoff als Energieüberträger in die Kette eintreten und die Energie besser als dieser übertragen, da sie die Energie weniger leicht dissipieren.

Die Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft hat durch Überlassung von Apparaten die Durchführung dieser Untersuchung unterstützt; dafür sei ihr auch an dieser Stelle gedankt.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Juli 1929.

Über die Entgoldung von Kathodenmetall bei der Glimmentladung.

Von

Tsunesaburo Asada und Kurt Quasebarth.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 29.)

Die Entgoldung einer schwach goldhaltigen, im Glimmstrom in einer Atmosphäre von Luft oder von Quecksilberdampf behandelten Kupfer-Goldlegierung wird verfolgt, und die Möglichkeit gezeigt, die Diffusionskonstante des Goldes im Kupfer aus den Beobachtungen im Quecksilberdampf zu bestimmen.

I. Gegenstand, Gedankengang und Hauptergebnisse.

Die folgende Untersuchung knüpft an eine Beobachtung an, die in einer Mitteilung von F. Haber, J. Jaenicke und F. Matthias[1]) enthalten ist. Dort findet sich ein Versuch beschrieben, bei welchem zwischen einem glühenden Wolframdraht als Kathode und einer Quecksilberfläche ein Elektronenstrom überging. Der Wolframdraht war an Haltern aus Stahldraht befestigt, die durch Vermittlung von kurzen Stücken Nickelband zu Stromzuführungen leiteten. Wurde die Stromstärke so hoch gewählt, dass Quecksilber merklich verdampfte und im Gefässraum einen genügenden Dampfdruck erreichte, so ging der Elektronenstrom in einen Glimmstrom über, der an den Nickelstümpfen und besonders an dem Stahldraht ansetzte. Dieser Glimmstrom im Quecksilberdampf liess einen winzigen Goldgehalt des Stahls und Nickels rasch verschwinden. Der Versuch, welcher unternommen war, um die angebliche Transmutation von Quecksilber in Gold zu prüfen, ergab, dass nach erfolgter Entgoldung des Eisens und Nickels kein Gold mehr in der Versuchsanordnung auftrat. Während dieser Hauptpunkt völlig deutlich wurde, blieb die Frage offen, wie die rasche Entgoldung im Glimmstrom im Quecksilberdampf zustande kam. Der Versuch liess sich nicht wiederholen, da der verwendete Stahldraht aufgebraucht war und neue Stahldrähte Spuren eines Nebenbestandteiles enthielten, der sich bei der ana-

[1]) F. Haber, J. Jaenicke und F. Matthias, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **153**, 154. **1926**.

lytischen Untersuchung wegen der äusserst kleinen Menge weder qualitativ feststellen noch quantitativ vom Golde trennen liess, so dass die Goldbestimmung misslang. Obwohl nun die Frage der Transmutation verneinend dadurch erledigt ist, dass Gold bei der Versuchsanordnung nicht mehr auftritt, wenn es in den Stromzuführungen nicht als Verunreinigung enthalten ist, so schien uns doch die andere Frage, wie sich die Entgoldung einer Kathode im Glimmstrom vollzieht, genug selbständiges Interesse zu haben, um ihr neue Versuche zu widmen.

Die Frage zerfällt offenbar in zwei Teile. Es kommt auf der einen Seite darauf an, wie Gold, welches in der Oberfläche des Kathodenmetalles sitzt, im Glimmstrom in Quecksilberdampf von dort verschwindet und in den Gasraum und zu der Antikathode gelangt. Auf der anderen Seite ist die Frage, wie Gold, das in der Masse des Kathodenmetalls gleichmässig verteilt ist, an die Oberfläche kommt.

Ob bei den Versuchen von Haber, Jaenicke und Matthias das Gold nur in der Oberflächenschicht sass oder gleichförmig in dem Material des Kathodenmetalls verteilt war, ist damals nicht festgestellt worden.

Wir haben zunächst versucht, mit neuen Eisenproben (elektrolytisches Eisen von C. A. F. Kahlbaum) die Versuche wieder aufzunehmen, sind aber derselben analytischen Schwierigkeit begegnet, die Haber, Jaenicke und Matthias erwähnen. Wir haben deshalb diese Seite der Sache fallen gelassen und uns auf Versuche mit Kupfer beschränkt, welches Spuren von Gold enthielt und der Analyse keine Schwierigkeiten bereitete.

Bei dem edelmetallhaltigen Kupfer wurde zunächst festgestellt, dass der Edelmetallgehalt im wesentlichen durch die Masse des Kupfers hindurch gleichförmig war.

Wir haben dann weiter geprüft, ob dieser Edelmetallgehalt irgendwie durch den blossen Aufenthalt in einer Atmosphäre von Quecksilberdampf sich änderte und wie zu erwarten war, keine solche Veränderung gefunden. Dann haben wir die Glimmentladung zu Hilfe genommen. Unter ihrer Wirkung fand, schon mit dem Auge erkennbar, eine starke Kupferzerstäubung statt. Sie war im Quecksilberdampf sehr viel erheblicher als in Luft. Was aber den Goldgehalt des Kupfers anlangte, so ging davon nicht etwa nur soviel fort, als dem verstäubten Kupfer entsprach, sondern viel mehr. Das unzerstäubte Metall der Kupferkathode erwies sich weitgehend entgoldet.

Die thermische Verdampfung spielte dabei keine Rolle, weil der Versuch bei so niedriger Temperatur stattfand, dass weder Kupfer noch Gold in messbarem Betrage durch Verdunstung verflüchtigt wurden.

Wenn das unverstäubte Kathodenkupfer entgoldet gefunden wird, so kann man nicht anders annehmen, als dass diese Entgoldung zunächst an der Oberfläche vor sich geht und dann ein Diffusionsgefälle des Goldes vom Innern nach der Oberfläche wirksam wird. Die Diffusion schafft neues Gold aus dem Innern zur Oberfläche, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die sich bei Kenntnis der Diffusionskonstante aus den Abmessungen des Metallstückes berechnen lässt. Umgekehrt erlaubt die Feststellung des Goldgehaltes der zu Anfang in dem Kupferstück vorhanden war, und des kleineren Goldgehaltes, der nach längerer Entladungszeit darin zurückbleibt, die Berechnung der Diffusionskonstante, wenn der Anfangsgehalt in der Masse des Kupfers überall mit genügender Annäherung derselbe ist. Diese Berechnung ist durchgeführt worden.

II. Chemische Angaben.

Als Material wurden Kupferplatten teils aus elektrolytischem, teils aus gewöhnlichem Kupfer in der Stärke von 0·04 bis 0·2 mm verwendet. Die Platten wurden zuerst mit einem Gemenge aus reinstem kohlensauren Kalk und reinstem Ätzkalk auf Hochglanz poliert. Dann wurden die Platten geteilt, der eine Teil zum Versuche und der andere zur Untersuchung des ursprünglichen Goldgehaltes verwendet. Wurde beim Versuche eine Kupferplatte irgendwie im Quecksilberdampfe benutzt, so wurde sie danach zur Entfernung etwa als Amalgam anhaftenden Quecksilbers, obwohl solches mit dem Auge nicht erkennbar war, kurze Zeit in der Bunsenflamme erhitzt, um das Quecksilber zu entfernen. Die Gewichtszunahme durch Oxydation blieb dabei sehr klein. Als Beispiel sei angeführt:

Kupferplatten von 0·08 mm Stärke.

Vor dem Erhitzen	Nach dem Erhitzen
0·2320 g	0·2325 g
0·2260 g	0·2262 g
0·2153 g	0·2157 g

Die Analyse der Kupferplatten geschah nach den im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie bei Gelegenheit der Untersuchungen über den Edelmetallgehalt des Meerwassers ausgebildeten

Methoden[1]). Die gewogene Kupferplatte wurde in einem Spitzbehälter nach F. HABER und J. JAENICKE[2]) in verdünnter Salpetersäure gelöst, Merkuronitratlösung hinzugegeben und mit Kochsalzlösung ein Niederschlag von rund 50 mg Kalomel erzeugt. Dieser Niederschlag wurde in Spitztiegel hineinzentrifugiert und darin mit Bleiformiat und Borsäure in der an den angeführten Stellen beschriebenen Weise auf ein Bleigoldkorn verarbeitet, das auf einem Porzellanschälchen völlig bleifrei getrieben wurde.

Die verwendeten Reagenzien, Bleiformiat, Chlornatrium, Borsäure, Borax und Merkuronitrat wurden zuvor dadurch gereinigt, dass ein Niederschlag von Schwefelblei (mittels Bleiacetat und Thioessigsäure unter längerem Kochen) oder von Kalomel (mittels Merkuronitrat und Chlornatrium kalt) in ihrer Auflösung hervorgebracht wurde, welcher alles Edelmetall mitriss. Die Reinigung wurde soweit getrieben, bis mit diesen Reagenzien ausgeführte Blindproben nur noch Silber (etwa $5 \cdot 10^{-8}$ g) aber kein Gold mehr ergaben. Da die Analyse allein auf Gold gerichtet war, konnte von der Entfernung der letzten Silberspuren abgesehen werden.

Die beim Abtreiben des Bleis auf einem Porzellanschälchen erhaltene Goldsilberperle wurde, wenn sie klein war, unter Zufügung geringer Mengen eines Gemisches von 3 Teilen Bleioxyd, 2 Teilen Borax und 1 Teil Borsäure mittels des Gebläses auf dem Porzellanschälchen kurze Zeit erhitzt, um das Silber durch Auflösung in der Schlacke zu entfernen. Nach dieser Erhitzung wurde die Perle unter dem Mikroskop bei gewöhnlicher Temperatur betrachtet und die Erhitzung solange wiederholt, bis die Perle reinen Goldglanz zeigte. Dann wurde sie mit anhaftender Schlacke aus dem Porzellanschälchen herauspräpariert und in Nelkenöl, dessen Brechungsexponent genügend nahe dem der Schlacke war, mikroskopisch ausgemessen. War die Perle nicht rund, so wurde sie unter Zusatz von Borax an einem Quarzstäbchen rund geschmolzen und die Boraxschicht nachher mit Wasser auf dem Objektträger weggelöst.

Bei grossen Perlen, die viel Silber enthielten, wurde die von HABER und JAENICKE[3]) beschriebene nasse Trennung auf einem winzigen Blättchen Filtrierpapier ausgeführt.

Die Ausmessung des Goldkornes geschah bei genau bekannter,

---

[1]) F. HABER, Z. angew. Chem. **40**, 303. 1927. F. HABER, Z. f. Erdkunde, Ergänzungsheft 3. Berlin 1928. [2]) F. HABER und J. JAENICKE, Z. anorgan. Chem. **147**, 164. 1925. [3]) HABER und JAENICKE, loc. cit., S. 168.

etwa 100facher Vergrösserung mit einem Messokular mit Fadenverschiebung im schwach konvergenten Lichte. In stark konvergentem Lichte bereitete die Abmessung immer physiologische Schwierigkeiten. Die Genauigkeit der Messung hängt davon ab, ob das Auge nicht ermüdet ist. Die Ermüdung ist geringer und tritt später ein, wenn man nicht weisses Licht benutzt, sondern ein blaues Filter von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung vorschaltet. Die Perle wurde stets in drei Richtungen gemessen, die miteinander Winkel von 120° einschlossen. Fehler der Schraube des Messokulars wurden durch Benutzung verschiedener Stellungen desselben ausgeglichen. Die Ergebnisse seien durch folgende Beispiele erläutert:

Perle, ausgemessen in drei Richtungen.

Skalenteile im blauen Lichte	Skalenteile im weissen Lichte
426.50 ± 1.094	428.90 ± 2.580
427.50 ± 1.107	430.55 ± 2.910
427.15 ± 1.491	429.91 ± 2.735

Derselbe Durchmesser wurde stets 40mal hintereinander gemessen, und zwar immer je fünfmal im blauen und danach wieder fünfmal im weissen Licht usw. Vor jeder Messung wurde das Mikroskop von neuem eingestellt. Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen, dass man im weissen Licht einen ein wenig grösseren Wert misst als im blauen und dass die Messgenauigkeit im blauen Licht deutlich höher ist. Die Beziehung von Goldgewicht G zu gemessenem Durchmesser d ergibt sich mittels der Eichwerte und mit dem spez. Gewicht des Goldes gleich 19·2 zu $G = 19.2 \frac{1}{6} \pi d^3$ und liefert im vorliegenden Falle für die Perle $G = 1.051 \cdot 10^{-6}$ g. Der Unterschied in dem Mittelwerte bei weissem und blauem Licht entspricht im Durchmesser 0·63%, also im Gewicht rund 2% und fällt für unsere Zwecke nicht ins Gewicht. Es sei beiläufig angemerkt, dass er bei einer 1000mal kleineren Perle (10^{-9} g) auch erst den Wert von 20% ausmachen würde.

III. Goldverteilung im Kupfer.

Um die Verteilung des Goldes im Kupfer kennenzulernen, wurden Versuche gemacht, bei denen benachbarte Stücke aus derselben Kupferplatte herausgeschnitten und in elektrolytischen Trögen, die mit schwefelsaurer 5%iger Kupfervitriollösung beschickt waren, als Anode zwischen Kupferkathoden bei 0·2 bis 0·5 Amp. pro Quadratdezimeter Oberfläche benutzt wurden. Nach angemessenem Fortschritte der Elektrolyse wurden die verjüngten Platten herausgenommen,

mit Ätzkalk oder Magnesiumaluminat poliert und ihr Goldgehalt bestimmt. Zum Vergleiche wurden Teile der ursprünglichen Goldplatte ohne solche anodische Ätzung aber eventuell nach Politur mit den gleichen Poliermitteln der Analyse unterworfen. Die Ergebnisse zweier Bestimmungsreihen sind nachstehend unter I und II mitgeteilt.

Versuch I.

Die Kupferplatte war 0·15 mm dick. Tabelle 1 gibt den Kupferverlust durch anodische Auflösung einerseits in Millimetern der Plattendicke, andererseits in Prozenten berechnet aus dem Gewichtsverlust an.

Tabelle 1.

Plattenstücke	Erstgewicht	Letztgewicht	Kupferverlust	
			in Millimeter	in Proz.
A	18·84	13·15	0·046	30
B	18·74	4·77	0·112	74
C	12·10	10·50	0·0196	13
D	Oberfläche nicht geätzt, nicht poliert.			
E	Oberfläche nicht geätzt, aber poliert.			

Die Analysen sind in Tabelle 2 mitgeteilt. Die Gold-Silberscheidung ist auf trocknem Wege durchgeführt.

Tabelle 2.

Plattenstücke	Nr. des Versuchs	*Cu*-Gewicht in Gramm, das zur Analyse verwandt wurde	*Au* pro 1 g, *Cu* in 10^{-7} g	Mittelwert
A	95	0·8411	2·653	
	96	0·9172	2·422	2·539
	97	0·8820	2·676	
	98	0·9793	2·404	
B	92	0·8670	2·300	
	93	0·9120	2·337	2·327
	94	0·8948	2·345	
C	99	0·8892	2·876	2·861
	101	0·9310	2·846	
D	107	0·9218	2·905	
	108	0·8418	2·895	2·888
	109	0·9024	2·824	
	110	0·9163	2·929	
E	103	0·8774	2·596	
	105	0·9004	2·507	2·567
	106	0·8078	2·597	

Versuch II.

Die Kupferplatte war 0·05 mm stark. Die Ergebnisse sind ebenso dargestellt wie in Versuch I.

Tabelle 3.

Platten-stücke	Erstgewicht	Letzt-gewicht	Kupferverlust	
			in Millimeter	in Proz.
A	3·42	0·281	0·042	82
B	4·986	2·180	0·022	43·6
C	3·62	3·35	0·004	7·6
D	Oberfläche nicht geätzt, aber poliert.			

Tabelle 4.

Platten stücke	Nr. des Versuchs	*Cu*-Gewicht in Gramm, das zur Analyse verwandt wurde	*Au* pro 1 g *Cu* in 10^{-7} g	Mittelwert
A	140	0·1448	3·050	2·830
	141	0·1320	2·621	
B	137	0·4959	2·635	
	138	0·4765	2·420	2·453
	139	0·4820	2·305	
C	134	0·6330	2·925	
	135	0·6589	2·812	2·781
	136	0·6675	2·605	
D	131	0·5355	2·695	
	132	0·5390	2·850	2·722
	133	0·6470	2·620	

Die Versuche sind so ausgeführt, dass sich sowohl in I wie in II leicht vier aufeinanderfolgende Kupferschichten durch Rechnung trennen lassen. Im Versuche I enthalten diese Schichten von der Mitte nach dem Rande zu 26%, 44%, 17% und schliesslich 13% der Kupfermasse. Im Versuche II sind die entsprechenden Zahlen 18%, 39%, 35% und 8%. Die Goldgehalte aber, die man für diese einzelnen Schichten aus den Rückstandsanalysen findet, sind dadurch entstellt, dass sich die Versuchsfehler durch rechnerische Benutzung der Differenzwerte zwischen den einzelnen Bestimmungen häufen. Wir unterlassen deshalb die Mitteilung des Rechnungsergebnisses und begnügen uns mit dem Hinweis auf die Versuchszahlen selbst, die

ausreichen, um erkennen zu lassen, dass der Kern der Kupferplatte in seinem Goldgehalt von der Gesamtplatte keine Verschiedenheit aufweist, die merklich über die Fehlergrenze hinausgeht.

IV. Versuche im Quecksilberdampf.

Kupferplatten von 3 cm Breite, 15 cm Länge und etwa $6 \cdot 10^{-3}$ cm Stärke wurden in einem Gefäss aus Jenaer Glas dem Dampf des bei Minderdruck siedenden reinen völlig goldfreien Quecksilbers 60 Stunden

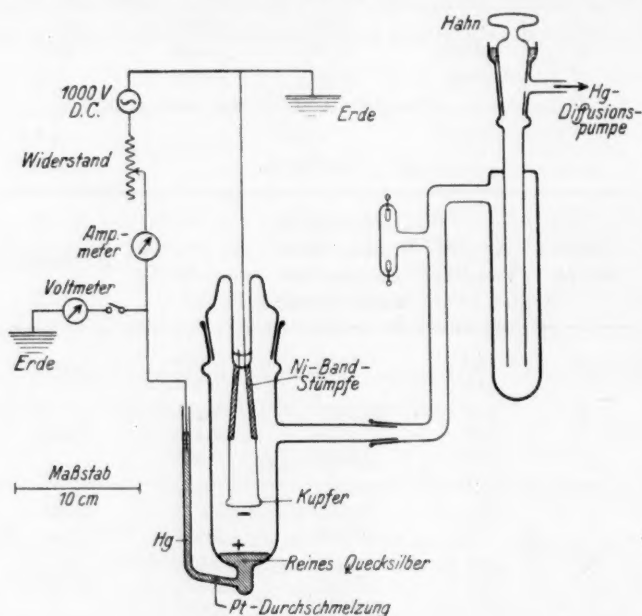


Fig. 1.

lang ausgesetzt. Das wegsiedende Quecksilber wurde ständig in das Siedegefäss zurückgeführt, ohne dass seine Tröpfchen das Kupfer berührten. Es trat keine sichtbare Quecksilberabscheidung auf der Kupferplatte ein. Es wurden sechs Analysen des unbehandelten und fünf des behandelten Kupfers ausgeführt. Zur Analyse wurden 1 bis 2 g verwendet. Bei jenen wurde im Mittel $1{\cdot}425 \cdot 10^{-6}$ g, bei diesen im Mittel $1{\cdot}442 \cdot 10^{-6}$ g Gold pro Gramm Kupfer gefunden. Die Abweichungen liegen innerhalb der Bestimmungsfehler.

In weiteren Versuchen wurden kreisförmige Kupferscheiben von 5 cm Durchmesser und 5 bis $8 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke verwendet, die durch

zwei Zuführungen aus dem gleichen Material Strom empfingen (Fig. 1). Die Stromzuführungen bestanden aus 7 cm langen Nickelbändern, die sich als eingeschmolzene Drähte durch den Glaskopf des Apparates nach aussen fortsetzten. Das zylindrische Glasgefäss enthielt am Boden reines Quecksilber als Anode, dem durch einen eingeschmolzenen Platindraht der Strom zugeführt wurde. Durch äussere Wasserkühlung und dauernden Betrieb einer Quecksilberdiffusionspumpe wurde der Druck während der Entladung auf rund 0·2 mm gebracht und gehalten. Als Stromquelle diente eine Gleichstrommaschine von 1000 Volt Spannung. Die Elektrodenspannung war 500 bis 600 Volt. Das Rohr war von der leuchtenden Entladung erfüllt. Seine Wand bedeckte sich innen nach kurzer Zeit mit schwarzem, zerstäubtem Kupfer, welches auch auf dem Quecksilber schwamm.

Über die einzelnen Hauptversuche ist folgendes anzugeben.

Versuch a.

Dicke der Kupferplatte $8 \cdot 10^{-3}$ cm. Abstand Kupferplatte: Quecksilber 4 cm. Spannungs- und Stromverhältnisse: Versuchsdauer 10 Stunden, davon $4^1/_2$ Stunden bei 500 Volt Elektrodenspannung und 1·7 Milliamp.; anschliessend $5^1/_2$ Stunden bei 550 bis 600 Volt Elektrodenspannung und 20 bis 70 Milliamp.

Der Kupferverlust der Kathode wurde in diesem Falle nicht bestimmt. Nach dem Versuch b zu schliessen, hatte er rund 3% des Kathodengewichtes ausgemacht.

Die nachstehenden Daten ergeben, dass der prozentische Goldverlust viel grösser war.

Die Analysenproben sind so genommen, dass der der Quecksilberelektrode am fernsten befindliche Teil der Kupferkathode gesondert die Analysenprobe Nr. 1 abgibt. Sie wird durch die obere Hälfte der kupfernen Zuführung zur eigentlichen Kathodenplatte gebildet. Die untere Hälfte derselben, die der Anode schon näher liegt, bildet die Probe 2. Der Randteil der Kathodenplatte stellt die Analysenprobe 3 dar und das Mittelstück der Kathodenplatte, welches der Quecksilberanode am nächsten liegt, macht die Probe 4 aus. Bei dem unbehandelten Kupfer ist die Ziffernfolge natürlich ohne Bedeutung. Wie man sieht, nimmt die Entgoldung mit der Annäherung an die Quecksilberanode etwas zu, wohl weil damit eine Glimmstromsteigerung verbunden ist.

Tabelle 5.

Probe-nummer	*Cu*-Menge in Gramm	*Au*-Menge pro 1 g *Cu* in 10^{-6} g	Mittelwert
1. Behandeltes Kupfer.			
1	0·1834	1·145	
2	0·2090	1·215	1·092
3	0·1870	1·090	
4	0·1402	0·9165	
2. Unbehandeltes Kupfer (Rohmaterial).			
5	0·3980	1·527	
6	0·2510	1·492	1·456
7	0·2629	1·350	

Versuch b.

Dicke der Kupferplatte $5 \cdot 10^{-3}$ cm. Abstand Kupferplatte: Quecksilber 1·7 cm. Spannungs- und Stromverhältnisse: Versuchsdauer 22 Stunden, Stromstärke 30 bis 90 Milliamp. Elektrizitätsmenge 1100 Milliamp.-Stunden. Gewicht der Kupferkathode anfangs 1·0741 g am Ende 0·8859 g. Verstäubt 0·1882 g *Cu*. Dampfdruck wie zuvor 0·2 mm *Hg*.

Die Analysenproben sind wieder so genommen, dass die obere Hälfte der kupfernen Zuführungen zur Kathodenscheibe, also der vom Anoden-Quecksilber am meisten entfernte Anteil der Kathode zuerst als Nr. 12 untersucht ist. Nr. 13 zeigt den Goldgehalt des unteren Teils der kupfernen Zuführungen. Die Nummernfolge entspricht weiter der zunehmenden Anodennähe bzw. der zunehmenden Stromdichte des Glimmstroms derart, dass 17 das Mittelstück der kupfernen Kathodenplatte ist. Die Reihenfolge der Proben beim unbehandelten Kupfer ist wie zuvor bei a zufällig.

Tabelle 6.

Nr.	*Cu*-Menge in Gramm	*Au*-Menge pro 1 g *Cu* in 10^{-7} g	Mittelwert
1. Behandeltes Kupfer (negative Elektrode).			
12	0·1062	2·966	
13	0·1471	3·979	
14	0·2194	1·721	
15	0·1756	1·165	2·042
16	0·1612	1·258	
17	0·0769	1·161	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr.	*Cu*-Menge in Gramm	*Au*-Menge pro 1 g *Cu* in 10^{-7} g	Mittelwert
2. Unbehandeltes Kupfer (Rohmaterial).			
18	0·2321	6·642	
19	0·2262	5·044	6·127
20	0·2157	6·695	

Die Entgoldung ist hier entsprechend der grösseren aufgewandten Elektrizitätsmenge viel beträchtlicher.

V. Versuch in Luft.

Bei diesem Versuch wurde ein Glimmstrom nicht zwischen einer Kupferkathode und einer Quecksilberanode, sondern zwischen zwei Kupferplatten, und zwar in Luft von 0·2 mm *Hg* Druck durchgeführt. Als Stromquelle diente wiederum ein 1000 Volt Gleichstrom Dynamo. Die Stromstärke betrug 100 Milliamp. und schwankte gelegentlich bis 60 Milliamp. hinab und bis 250 Milliamp. hinauf. Die durchgesandte Elektrizitätsmenge machte 7195 Milliamp.-Stunden aus, und die Elektrodenspannung war rund 600 Volt (bei 250 Milliamp. kam die Kathode ins Glühen). Das Rohr wurde so ausgepumpt, dass kein Quecksilber in das Entladungsgefäss gelangte.

+ Anode	− Kathode	Rohmaterial
74	78	82
73	77	81
72	76	80
71	75	79

Orientierung der Probe



Fig. 2.

Die Form der Kupferelektroden war für die Anode und Kathode dieselbe und ist in der Fig. 2 dargestellt. Jede Elektrode bildete eine rechteckige Platte von 11·4 cm Länge, 2·8 cm Breite und $14 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke. Die vertikalen Ränder waren nach hinten rund 3 mm herumgebogen. Die Platten hingen in dem früher benutzten Glasgefäss während des Versuchs an Nickelbandstümpfen einander parallel und im Abstande von 9 mm. Die Elektroden wurden in Streifen geschnitten, nachdem sie zum Versuche gedient hatten. Die untersten Streifen hatten die Nr. 71 und 75, und die Zahlenfolge in der Tabelle 8 entspricht der Folge der Streifen von unten nach oben.

Tabelle 7 gibt die Gesamtgewichte von Anode und Kathode vor und nach dem Versuch.

Tabelle 7.

Elektrode	Vor der Entladung	Nach der Entladung	Gewichts-änderung
Anode . . .	5·6317	5·6522	+ 0·0205
Kathode . .	5·8066	5·7581	− 0·0485

Die Gewichtszunahme der Anode schreibt sich davon her, dass sie einen Teil des Kupfers auffängt, welches von der Kathode wegstäubt. Dementsprechend war die Glaswand hinter der Anode nur hellbraun, hinter der Kathode aber tiefschwarz mit Kupfer bedeckt.

Die Gold-Silberscheidung erfolgte nach der trockenen Methode. Die Analysen gibt Tabelle 8.

Tabelle 8.

	Nr.	*Cu* Gewicht in Gramm	*Au* pro 1 g *Cu* in 10^{-7} g	Mittelwert
Anode	71	0·5063	6·457	
	72	0·6131	5·647	5·457
	73	0·5446	4·827	
	74	0·6328	4·499	
Kathode	75	0·6856	verloren	
	76	0·5743	"	4·890
	77	0·6721	4·833	
	78	0·6637	4·947	
Unbehandeltes *Cu* . . .	79	0·7185	6·383	
	80	0·6306	5·821	6·202
	81	0·6538	6·402	

Vergleicht man den Verstäubungsverlust zunächst in bezug auf *Cu*, so wie er sich in dem letzten Versuche mit Luft und in dem früheren Versuch b mit Quecksilberdampf darstellt, so ist der Verschiedenheit der aufgewendeten Elektrizitätsmengen Rechnung zu tragen. Der Gewichtsverlust der Kathode ist im Versuch b: 0·1882 g *Cu* bei Aufwand von 1·1 Amp.-Stunden und somit pro Amp. Stunde 0·171 g *Cu*. In dem Luftversuch hingegen macht der Gesamtverlust 0·0485 g *Cu* auf 7·195 Amp.-Stunden mithin der Verlust pro Amp.-Stunde 0·00674 g *Cu*. Der Zerstäubungsverlust ist also in Luft 25 mal kleiner. Die Stromdichte ist in beiden Fällen praktisch gleich.

Was die Zerstäubung des Goldes anlangt, so nimmt der Gehalt im Luftversuche rund um 21% ab, während er im Quecksilberversuche b etwa auf den dritten Teil sinkt. Gesetzt den Fall, dass in beiden

Versuchen die Oberflächenkonzentration des Goldes nach einsetzender Zerstäubung alsbald den Wert 0 annimmt und behält, so muss die Änderung des Goldgehaltes bei gleicher Plattendicke dieselbe sein, da sie nur von dem Diffusionskoeffizienten bestimmt wird. Ein erheblicher Temperaturunterschied ist wegen der ziemlich gleichen Stromdichte nicht anzunehmen. Da aber die *Cu*-Platte in Luft erheblich dicker ist, so wird der Diffusionsweg grösser. Eine einfache, näherungsweise gültige Überlegung lässt erkennen, dass dieser Einfluss in der Tat zur Erklärung des Unterschiedes beider Versuche in bezug auf den Umfang der *Au*-Zerstäubung ausreicht. Man kann sich nämlich offenbar die dickere Platte des Luftversuches aus der dünnen des Quecksilberversuches b so hervorgebracht denken, dass man die letztere in zwei Platten von gleicher Fläche und halber Dicke in Gedanken spaltet und zwischen diese beiden 0·025 mm dicken Platten eine weitere von 0·09 mm Dicke einschiebt. Dadurch entsteht die 0·14 mm dicke Platte des Luftversuches aus der 0·05 mm dicken Platte des Quecksilberversuches. Nun wird die Diffusion in den beiden 0·025 mm dicken Auflageschichten zusammen annähernd die gleiche Goldmenge nach den goldfrei gedachten Oberflächen schaffen, gleichviel, ob diese beiden dünnen Platten unmittelbar aufeinanderliegen und damit die 0·05 mm starke Kathode des Quecksilberversuches b abgeben oder ob dazwischen noch die 0·09 mm dicke Schicht des *Cu* eingeschoben ist, durch welche die Anordnung zu der Kathodenplatte des Luftversuches wird. Man kann dies auch so ausdrücken, dass die mittlere Schicht von 0·09 mm Dicke bei der Kathode des Luftversuches nur untergeordnet an der Lieferung des Goldes zu der goldfreien Oberfläche beteiligt ist. Eine rechnerische Behandlung ergibt nämlich, dass der verbleibende Goldgehalt mit dem Abstande von der entgoldeten Oberfläche ungemein stark zunimmt. Berechnen wir nun den Versuch in der Weise, dass wir die mittleren 0·09 mm des Luftversuches in ihrem Goldgehalt als unveränderlich annehmen, während die beiden Randschichten von je 0·025 mm Dicke im Mittel auf $^1/_3$ ihres Goldgehaltes zurückgehen wie im Quecksilberversuch b, so ergibt sich, dass die ganze Platte 64·3% des Goldes in der unveränderten Mittelschicht unverändert nach den Versuchen aufweisen muss, während die Randschichten, die 35·7% der Masse ausmachen, noch 11·9% vom Goldgehalt der Gesamtmasse am Versuchsschluss zeigen werden. Der Goldgehalt muss also nach Versuchsschluss in der Platte 76·2% betragen, während tatsächlich 79% ge-

funden worden sind. Diese Überlegung führt also zu dem Schlusse, dass die Annahme vollständiger Entgoldung der Oberflächenschicht auch noch bei dem Versuche mit Luft ohne erheblichen Irrtum möglich ist.

VI. Erörterung der Ergebnisse.

Wir treten nicht in eine Diskussion der umfangreichen Literatur über Kathodenzerstäubung ein und begnügen uns, auf die Untersuchungen von PLÜCKER[1]), WRIGHT[2]), KUNDT[3]), CROOKES[4]), HOLBORN und AUSTIN[5]), GRANQUIST[6]), KOHLSCHÜTTER[7]), GÜNTHER SCHULZE[8]) zu verweisen.

Wir heben als wichtig für unseren Fall drei Punkte hervor.

Erstens: Dass Gold wesentlich stärker als Kupfer zerstäubt, entspricht dem Befunde von CROOKES, von HOLBORN und AUSTIN und von GRANQUIST.

Zweitens: Dass aus einer Gold-Kupferlegierung das Gold bevorzugt wegstäubt, so dass die Kupferoberfläche entgoldet wird, findet sein Analogon in der Beobachtung von CROOKES, der aus einer Aluminium-Goldlegierung das Gold von der Oberfläche durch Verstäubung entfernen konnte.

Drittens: Dass die Verstäubung des Kupfers im Quecksilberdampf sehr viel intensiver verläuft als in Luft entspricht. Befunden an Wolfram und Thorium, bei denen KINDON und LANGMUIR[9]) und General Elektric Company[10]) angeben, dass in schweren Gasen das Material viel mehr als in leichten zerstäubt.

Quantitativ ist bereits im voranstehenden die Zerstäubung des Kupfers im *Hg*-Dampf mit der in Luft verglichen und im *Hg*-Dampf 25mal grösser von uns ermittelt worden. Lässt man GÜNTHERSCHULZES Regel gelten, nach welcher das Produkt aus Elektrodenabstand und zerstäubter Menge des Kathodenmetalls konstant ist, so erhöht sich das Verhältnis der zerstäubten Kupfermengen in *Hg*-Dampf und

---

[1]) PLÜCKER, POGG. Ann. **105**, 67. 1858. [2]) WRIGHT, Amer. Journ. Science **13**, 49; **14**, 169. 1877. [3]) KUNDT, WIED. Ann. Phys. **27**, 59. 1886. [4]) CROOKES, Proc. Royal Soc., London **50**, 88. 1891. [5]) HOLBORN und AUSTIN, Philos. Mag. 8, 145 u. 388. 1904. [6]) GRANQUIST, Oefv. Vet. Akad. Förh. Stockholm **1898**, S. 709. [7]) KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem. **12**, 365 u. 869. 1906; **14**, 221, 417, 437 u. 681. 1908; **15**, 316. 1909. [8]) GÜNTHERSCHULZE, Z. Physik **36**, 563. 1926; **38**, 575. 1926. [9]) J. LANGMUIR, Electr. World **62**, 798. 1913. K. H. KINDON und J. LANGMUIR, Physical Review **22**, 148. 1923. [10]) General Electr. Comp. Philos. Mag. **45**, 98. 1923.

Luft sogar von 25 auf 50, weil im Luftversuch der Elektrodenabstand nur halb so gross war wie im *Hg*-Versuch 6.

Über den Molekularmechanismus des Zerstäubungsvorganges können die Versuche ihrer Natur nach keine Auskunft geben. Leicht zu erkennen ist, dass man die Verstäubung nicht als eine Folge der allgemeinen Temperaturerhöhung betrachten darf, welche die Kathode im Glimmstrom erfährt. Die Kathode aus goldhaltigem Kupfer müsste sehr viel heisser sein als sie tatsächlich wird, wenn ihr Dampfdruck an Gold und an Kupfer eine merkliche Verdampfung bewirken sollte. Offenbar erfolgt eine örtliche Gitterzerstörung durch Aufprall der Anionen, die bei *Hg*-Ionen noch viel wirksamer als bei Luftionen ist. Infolge dieser örtlichen Gitterzerstörung werden Atome frei, die in den Gasraum übertreten, wie LANGMUIR unter Benutzung sehr spezieller Vorstellungen erörtert hat.

VII. Berechnung der Diffusionskonstante.

Wir haben unsere Zahlen benutzt, um die Diffusionskonstante des Goldes im Kupfer zu berechnen, obwohl der erlangte Wert nicht einer gemessenen Temperatur zugeordnet werden kann und dadurch in seiner Bedeutung gemindert erscheint. Die Berechnung basiert auf dem wohlbekannten Ansatz

$$\frac{dN}{dt} = k\,\frac{d^2N}{dx^2}$$

in welchem links die partielle Änderung der Konzentration N mit der Zeit t, rechts die Diffusionskonstante k und die partielle zweite Ableitung der Konzentration nach der Abstandsvariablen x auftritt. Das betrachtete Gebilde ist eine ebene Platte von der Dicke $2a$, in welcher die Goldkonzentration N nur nach der Dicke variiert. Wir rechnen die Dicke, also die Werte von x von der Mitte der Platte nach deren Oberfläche, so dass in der Mitte $x=0$, auf der Oberfläche $x=a$ ist. Die Bedingungen, welche die Differentialgleichung zu befriedigen hat, sind $N=0$ für $x=a$ und für $t>0$, d. h. es soll auf der Oberfläche während der Entladung die Goldkonzentration stets 0 sein. Ferner $N=P$ für $t=0$ und $0<x<a$, d. h. es soll in der Platte vor der Entladung in jeder Schicht zwischen Oberfläche und Mitte derselbe Anfangswert P des Goldgehaltes bestehen. Schliesslich

$$\frac{dN}{dx} = 0 \quad \text{für} \quad x = 0$$

d. h. die Goldkonzentration in der Mittelschicht soll stets ein Maximum bleiben. Die Behandlung der Differentialgleichung unter den angegebenen Anfangs- und Grenzbedingungen ist in RIEMANN-WEBERS Differentialgleichungen der Physik zu finden[1]). Sie liefert

$$N = \frac{4P}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi}{2}\,e^{-kt\frac{\pi^2 n^2}{4a^2}}\cos\frac{n\pi x}{2a}.$$

Um diese Lösung, die die Goldkonzentration in einer beliebigen Schicht im Abstand x von der Mittelschicht zur Zeit t angibt, zur Bestimmung der Diffusionskonstante k zu verwenden, ist über den Gehalt aller Schichten von $x=0$ bis $x=a$ zu integrieren und das Ergebnis mit der zweiseitigen Oberfläche Q zu multiplizieren. Dies liefert

$$\frac{M}{aQ} = \frac{8P}{\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\left(\sin^2\frac{n\pi}{2}\right)\frac{1}{n^2}\,e^{-kt\frac{\pi^2}{4a^2}\cdot n^2}.$$

Die auf der linken Seite stehende Grösse $\frac{M}{aQ}$ ist die Restmenge des Goldes, die zur Zeit t in der Platte verblieben ist, geteilt durch das Volumen des Kupfers $2a\cdot\frac{Q}{2}$ ($2a$ Dicke, $\frac{Q}{2}$ einseitige Oberfläche der Platte), also eine Grösse, die wir mittlere Endkonzentration des Goldes, P_e, im Kupfer nennen können. Dementsprechend wollen wir schreiben.

$$\frac{P_e}{P} = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\left(\sin^2\frac{n\pi}{2}\right)\frac{1}{n^2} - Y^{n^2}$$

indem wir zur Abkürzung einführen.

$$Y = e^{-kt\frac{\pi^2}{4a^2}}.$$

Dabei ist nun $\frac{P_e}{P}$ in beliebigem Masse und für uns am bequemsten als mittlerer Goldgehalt in Gramm pro Gramm Kupfer zu Ende und zu Anfang des Versuches zu verstehen.

Der Ausdruck auf der rechten Seite hinter dem Summenzeichen setzt sich zusammen aus der Klammergrösse, die abwechselnd 0 und 1 wird, wenn n die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft und aus

---

[1]) Die Differential- und Integralgleichungen der Physik als 7. Aufl. von RIEMANN-WEBERS partiellen Differentialfgleichungen der mathematischen Physik, herausgegeben von Dr. PH. FRANK und Dr. H. MIESES. Braunschweig 1927, 2. physik. Teil, S. 212 u. 213.

dem Faktor $\frac{1}{n^2} Y^{n^2}$. Dementsprechend lässt sich die rechte Seite schreiben

$$\frac{8}{\pi^2}\left(Y + \frac{1}{9} Y^9 + \frac{1}{25} Y^{25} + \frac{1}{49} Y^{49} + \cdots\right)$$

Die Reihe konvergiert für Werte von Y kleiner als 1 zu der Grenze $\frac{\pi^2}{8}$, die $P_e = P$ entspricht. Berücksichtigung des ersten Gliedes derselben, also des Wertes Y allein macht bis hinauf zu $Y = 0{\cdot}8$ keinen merklichen Fehler; der Fehler steigt oberhalb $Y = 0{\cdot}8$ im Gebiet bis $Y = 1$ erst langsam, dann schnell auf 23%. Wenn die Beobachtungen auf Werte $Y \leqq 0{\cdot}8$ führen, können wir also schreiben, indem wir $\frac{\pi^2}{8} = 1{\cdot}234$ einführen:

$$\ln\left(1{\cdot}234 \frac{P_e}{P}\right) = -\frac{k t \pi^2}{4 a^2}$$

oder

$$-\frac{4 a^2 \cdot 2{\cdot}302}{\pi^2 t} {}^{10}\!\log\left(1{\cdot}234 \frac{P_e}{P}\right) = k = -0{\cdot}922 \frac{a^2}{t} {}^{10}\!\log\left(1{\cdot}234 \frac{P_e}{P}\right).$$

Entsprechend den früheren Erläuterungen betreffend die Y-Reihe ist der Ausdruck ohne merklichen Fehler solange $1{\cdot}234 \frac{P_e}{P} \leqq 0{\cdot}8$ also $\frac{P_e}{P} \leqq 0{\cdot}65$, d. h. wenn mehr als $^1/_3$ des Goldes aus der Platte entfernt worden ist.

Wir benutzen den Ausdruck zur Berechnung des Versuches IVb, der sich besonders gut eignet. Hier ist $P = 6{,}127 \cdot 10^{-7}$ und $P_e = 2{\cdot}042 \cdot 10^{-7}$. Daraus folgt mit $a = 0{\cdot}0025$ cm und $t = 22$ Stunden $= \frac{22}{24}$ Tage.

$$k = -0{\cdot}922 \frac{2{\cdot}5^2 \cdot 10^{-6} \cdot 24}{22} {}^{10}\!\log\left(1{\cdot}234 \frac{2{\cdot}042}{6{\cdot}127}\right) = 2{\cdot}43 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}^2\,\text{Tag}^{-1}.$$

Man sieht alsbald, dass es in diesem Entgoldungsgebiete wenig ausmacht, ob man den Durchschnittsgehalt des Goldes ungenau bestimmt. Ein Fehler von 25% in dieser Grösse ändert die Diffusionskonstante je nach dem Vorzeichen des Fehlers nur auf $3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ cm^2 Tag^{-1}. Die zweite massgebliche Grösse, die Zeitdauer wird sicherlich nicht nennenswert falsch gemessen. So bleibt die dritte und wichtigste Grösse die Plattendicke $2a$. Sie ist drei Fehlern ausgesetzt. Von ihnen ist der unwesentlichste der Fehler der Dickenmessung vor dem Versuch. Wichtiger ist der Verstäubungsverlust der Platte und am stärksten fällt die Unsicherheit ins Gewicht, ob wirklich auf beiden Seiten der Platte nach Einsetzen der Entladung

die Oberflächendichte des Goldes dauernd Null ist. Wir wollen zwecks Abschätzung der Unsicherheit annehmen, dass die Verhältnisse ganz anders gelegen haben, dass auf der Hinterseite der Platte überhaupt kein Goldverlust durch Verstäuben und alle Diffusion nur nach der Vorderfront der Platte hin erfolgte. Dies ist offenbar der grösste in Betracht kommende Fehler. Diesen Fall berechnen wir in besonders einfacher Weise mit Hilfe folgender Überlegung. Bei dem von uns berechneten Fall der Dicke $2a$ und der Oberfläche $\frac{Q}{2}$ auf jeder Seite muss es offenbar völlig gleich sein, ob wir in der Mittelschicht ($x=0$) der Platte eine ideale unendlich dünne für Gold undurchlässige Haut eingeschoben denken oder nicht. Denn durch diese Schicht ($x=0$ wandert kein Gold hindurch. Alle Diffusion geht auf der Vorderseite dieser Schicht zur Vorderfront, auf der Hinterseite zur Rückfront. Beide Diffusionsströme sind völlig identisch. Eine Rechnungsweise, bei der wir nur die Verhältnisse der Vorderfront oder nur die der Rückfront allein beachteten, müsste offenbar völlig denselben Wert der Diffusionskonstante führen. Diese Überlegung benutzen wir wie folgt. Wir wollen annehmen, dass die Versuchsplatte bei gleicher einseitiger Oberfläche $\frac{Q}{2}$ die doppelte Dicke $=4a$ habe und dass die Anfangskonzentration P wie die durchschnittliche Endkonzentration P_e in der Platte dieselbe wäre wie bei dem berechneten Versuch. Weiter denken wir bei dieser Platte von der Dicke $4a$ bei $x=0$ eine ideale zur Oberfläche parallele goldundurchlässige Wand geführt. In diesem Falle wäre der Diffusionskoeffizient mit den früheren Zahlen zu berechnen mit der einzigen Ausnahme, dass für $a=2{\cdot}5\cdot10^{-3}$ der Wert $a=2\cdot2{\cdot}5\cdot10^{-3}$ zu setzen wäre. Infolgedessen käme k viermal grösser, also zu $9{\cdot}8\cdot10^{-6}\,\text{cm}^2\,\text{Tag}^{-1}$ heraus. Dieses Ergebnis stellt aber nach der Herleitung nichts anderes wie die Diffusionskonstante in dem Falle dar, dass die Plattendicke $2a$ ist und der Goldverlust durch Verstäubung nur von der Vorderseite erfolgt. Die Unsicherheit in bezug auf die Rückseite vermag also im Höchstfalle die Diffusionskonstante auf das Vierfache zu erhöhen. Sicherlich ist diese Annahme übertrieben. Die ausgeführte Betrachtung wird aber dartun, dass die kleineren vernachlässigten Fehler, von denen der erste in beiden Richtungen wirken mag, der zweite aber im Gegensinne wie eine mangelnde Wirksamkeit der Rückseite sich äussern muss, weil er den Diffusionsweg verkleinert, die Grössen-

ordnung der Diffusionskonstante bestehen lassen. Das aber ist der Punkt, auf den es ankommt. Bestätigung bringt die Berechnung des Versuches IV*a*. Es ist dort

$$a = 0{\cdot}004 \text{ cm}, \quad P = 1{\cdot}456 \cdot 10^{-6}, \quad P_e = 1{\cdot}092 \cdot 10^{-6}, \quad t = \frac{5{\cdot}5}{24} \text{ Tag},$$

$$1{\cdot}234 \frac{P_e}{P} = 1{\cdot}234 \cdot 0{\cdot}750 = 0{\cdot}9255.$$

Da dieser Wert oberhalb der Grenze 0·8 liegt, berücksichtigen wir noch das zweite Glied der Y-Reihe:

$$0{\cdot}9255 = Y + \frac{1}{9} Y^9, \quad Y = 0{\cdot}8875 = e^{-kt \frac{\pi^2}{4a^2}}, \quad 0{\cdot}11934 = kt \frac{\pi^2}{4a^2}.$$

$$k = \frac{0{\cdot}11934 \cdot 4 \cdot 16 \cdot 10^{-6} \cdot 24}{9{\cdot}87 \cdot 5{\cdot}5}, \quad k = 3{\cdot}38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

Mit den Rechnungen weiter zu gehen, verlohnt nicht wegen der eingangs erwähnten Unsicherheit der Temperatur und der starken von BRAUNE und HELLWEG[1]) erörterten Abhängigkeit solcher Diffusionskonstanten von der Temperatur, die wir nur schätzen können und auf 200° schätzen wollen.

An dieser Stelle kann es nützlich sein, auf den Versuch von HABER, JAENICKE und MATTHIAS zurückzugreifen. Die abgeleitete Formel lässt sich ohne weiteres verwenden, um die Entgoldung der Nickelbänder zu berechnen, die bei diesem Versuche den Strom von der Einschmelzstelle zu den Stahldrähten leiteten, an denen der glühende Wolframdraht befestigt war. Es ergibt sich mit den an der angezogenen Stelle S. 166 und 172 mitgeteilten Daten $k = 5 \cdot 10^{-3}$ cm² Tag⁻¹. Ein sehr ähnlicher Wert berechnet sich für die Stahldrähte, die den Strom von den Nickelbandstümpfen zum Wolframglühdraht führten, nämlich mit den an der gleichen Stelle stehenden Daten $k = 6 \cdot 10^{-3}$ cm² Tag⁻¹. Die Berechnung für die Stahldrähte verlangt dabei eine andere mathematische Behandlung, weil es sich hier nicht um eine zweiseitig begrenzte Platte sondern um einen Zylinder handelt. Die Grundlage der Behandlung ist auch hier in RIEMANN-WEBERS Differentialgleichung der mathematischen Physik[2]) zu finden. Eine ausführliche Wiedergabe wird an dieser Stelle entbehrt werden können. Der ausserordentlich hohe Wert der Konstante kann entweder von einer hohen Temperatur der betreffenden Apparatteile herrühren oder sich daraus

[1]) BRAUNE und HELLWEG, loc. cit. [2]) Loc. cit., II, S. 216 u. 217, Gleichungen (30) u. (31).

erklären, dass die der Rechnung zugrunde liegende Vermutung grob irrtümlich ist, wonach die Anfangsverteilung des Goldes in den betreffenden Stücken eine gleichförmige ist. Da weder nach der einen noch nach der anderen Richtung Feststellungen getroffen sind und die Versuchsabsicht bei der Untersuchung von HABER, JAENICKE und MATTHIAS nach einer völlig anderen und von diesen Überlegungen und Rechnungen unabhängigen Richtung ging, so wird es nicht verlohnen, weiter auf diese Möglichkeiten einzugehen.

Es mag angemerkt werden, dass die hier benutzte Methode, einen Diffusionskoeffizienten für Metallegierungen zu berechnen, geeignet ist, die Grundlage für ein Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in armen Legierungen abzugeben. Man wird dazu nicht mehr zu tun haben, als einen dünnen Draht oder einen dünnwandigen Hohlzylinder einer Legierung aus einer grossen Menge des Metalls A und einer kleinen Menge des Metalls B im Glimmstrom im Quecksilberdampf so zu benutzen, dass die Entladung den äusseren Umfang in seiner ganzen Ausdehnung belegt und dabei die Temperatur des Drahtes oder Zylinders festzustellen und festzuhalten. Wenn man den Versuch so lange fortsetzt, dass ein merklicher Bruchteil des Metalles B aus dem Zylinder verschwindet und den durchschnittlichen Restgehalt nach dem Versuch feststellt, so lässt sich die Diffusionskonstante aus dem Verhältnis dieses Wertes zum Anfangsgehalte mit einer Genauigkeit bestimmen, die nur von der Genauigkeit der Dickenmessung wesentlich abhängt.

Zur Beurteilung des Ergebnisses bei der untersuchten Kupfer-Goldlegierung mögen die daraus berechneten Diffusionskonstanten in eine kleine Tabelle fremder Resultate eingeordnet werden.

Metall	Temperatur in Grad C	k in cm^2 Tag^{-1}	Beobachter
Au in *Pb*	100	0·00002	ROBERT AUSTEN
	165	0·0045	
	200	0·0075	
	251	0·026	
	500	3·0 (in geschmolzenem Blei)	
Pb in *Pb*	280	0·0001	GROH und HEVESY
Au in *Ag*	870	0·000037	FRÄNKEL und HOUBEN
	916	0·00052	HELLWEG
	847	0·00022	
	767	0·00011	
	200	etwa 10^{-10} (Extrapolation)	BRAUNE
Au in *Cu*	etwa 200	0·000003	eigener Versuch

Wegen der allgemeinen Zusammenhänge sei auf BRAUNE verwiesen. Die von ihm behandelten Fälle kommen unseren Fällen am nächsten. BRAUNE macht darauf aufmerksam, dass die Diffusion des leichteren Kupferatoms im Silber wesentlich leichter vor sich geht als die des Goldes. Da die Diffusion immer eine Wechselwirkung der beiden Bestandteile zum Ausdruck bringt, so sollte man nach dieser Bemerkung auch für Gold-Kupfer eine grössere Diffusionskonstante erwarten als für Gold-Silber. In der Tat ist die von uns gefundene Diffusionskonstante für Gold-Kupfer für 200° erheblich grösser als der Wert, der sich für die gleiche Temperatur mit einer freilich unsicheren Extrapolation aus den von BRAUNE benutzten HELLWEGschen Messungen berechnet.

Zusammenfassung.

Goldhaltiges Kupferblech wird als Glimmstromkathode allmählich entgoldet. Die Entgoldung beruht auf der bevorzugten Verstäubung des Goldes verglichen mit dem Kupfer. Aus dem Anfangsgehalt des Kupfers an Gold und aus den darin nach dem Versuch bleibenden Goldrückstand lässt sich die Diffusionskonstante des Goldes in Kupfer unter der Voraussetzung berechnen, dass das Gold an der Oberfläche bei Stromschluss dauernd die Konzentration Null hat. Der ermittelte Wert hat die Grössenordnung 10^{-6} cm^2 Tag^{-1} und gehört zu der geschätzten Temperatur von 200° C.

Während dieser Arbeit erfreuten wir uns der lebhaften und dauernden Förderung durch Herrn Geheimrat HABER, wofür wir auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank aussprechen möchten.

Die Grösse von Gasblasen in Flüssigkeiten.

Von

Robert Schnurmann.

(Aus dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 7. 29.)

Die Grösse von Gasblasen, die durch ein Filter hindurch in eine Flüssigkeit hineingepresst werden, hängt von der Natur der Flüssigkeit ab und ist unabhängig von der Natur des Filters. Die Viskosität der Flüssigkeit ist für die Blasengrösse massgebend, in Elektrolyten ausserdem noch die elektrostatische Wechselwirkung der geladenen Gasblasen.

Zwei Fälle sind zu unterscheiden: 1. im Innern einer Flüssigkeit freischwebende Gasblasen und 2. das Auftreten von Gasblasen an Grenzflächen einer Flüssigkeit. Das Wachsen von freischwebenden Gasblasen in mit demselben Gas übersättigten Flüssigkeiten ist von FRICKE[1]) untersucht worden, mit dem Ergebnis, dass das Wachsen der Blasen von der Übersättigung der Flüssigkeit mit dem Gas und von der ursprünglichen Grösse abhängt.

Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen (Grenzfläche Flüssigkeit/Metall) geben die Untersuchungen von COEHN und und NEUMANN[2]) und von KOHLSCHÜTTER[3]) Aufschluss. Nach COEHN und NEUMANN erweist sich die Grösse der Gasblasen von ihrer elektrischen Ladung und vom Vorzeichen der Elektrode abhängig. Haben Blase und Elektrode gleiches Vorzeichen, so findet Abstossung der Gasblasen statt, die Blasen sind klein. Bei umgekehrtem Vorzeichen von Blase und Elektrode findet jedoch Anziehung statt, die Blasen haften an der Elektrode, wachsen und können Durchmesser von mehreren Millimetern erreichen, ehe ihr Auftrieb die Anziehungskraft überwiegt. In der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der Elektrode und der geladenen Gasblase kommt der Einfluss der Flüssigkeit allein durch die von ihrer Natur abhängige Blasenladung zur Geltung.

Hier handelte es sich um makroskopisch sichtbare Gasblasen. Einen Beitrag zu ihrer Entstehung bilden die ultramikroskopischen

[1]) R. FRICKE, Z. physikal. Chem. **104**, 363. 1923. [2]) A. COEHN und H. NEUMANN, Z. Physik **20**, 54. 1923. [3]) V. KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem. **30**, 164. 1924.

Beobachtungen von KOHLSCHÜTTER. Aus Kupfersulfatlösungen, deren Konzentration unterhalb 0·01 norm. bleibt, lässt sich mit Platin- und Kupferelektroden an der Kathode schwarzes Kupfer bilden. Neben diesem kolloiden Kupfer entsteht Wasserstoffnebel an der Kathode. Die ultramikroskopischen Bläschen, die eine zur Kathode parallele, von der Kathode getrennte Zone bilden, sind negativ geladen. Ihre Entstehung an der Kathode kann nicht beobachtet werden. Die Bläschen sind ursprünglich ultramikroskopisch unsichtbar und werden erst durch „Zusammenplatzen" vieler solcher kleinen Gebilde auflösbar, die ihrer negativen Ladung wegen sofort bei ihrer Entstehung von der Kathode fortgeschleudert werden.

Das makroskopische Verhalten von Glasblasen an der Grenzfläche Flüssigkeit/Metall ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes geht auch aus den Untersuchungen von COEHN und NEUMANN hervor. An einer Elektrode elektrostatisch festgehaltene und zu beträchtlicher Grösse angewachsene Gasblasen lösen sich beim Abschalten des Feldes nicht von der Elektrode los. Sie halten selbst kräftige Erschütterungen aus, bevor sie abreissen. Sie influenzieren die ihrer Ladung entgegengesetzte auf das Metall und werden dadurch festgehalten.

Die Frage ist, ob beim Hindurchdrücken eines Gases durch metallische oder nichtmetallische Düsen in eine Flüssigkeit hinein die Grenzfläche flüssig/fest für das Verhalten der Gasblasen massgebend ist.

In Aquarien kann man beobachten, dass im Süsswasserbecken Gasblasen anderer Grösse aufsteigen wie im Salzwasserbecken, obwohl beide Becken mit denselben Düsen versehen sind, durch die die Luft mit demselben Druck hindurchgepresst wird. In dem Süsswasser steigen grosse Luftblasen auf, in dem Salzwasser kleine.

Zur Herstellung von völlig sauerstofffreiem Stickstoff haben KAUTSKY und THIELE[1]) sich diese Erscheinung nutzbar gemacht. Sie suchten Bedingungen auf, unter denen Bombenstickstoff, dem stets kleine Mengen Sauerstoff beigemengt sind, in äusserst feiner Verteilung durch die Absorptionsflüssigkeit perlt. Zu diesem Zwecke wurde das Gas durch poröse Wände aus Ton oder Porzellan oder Kieselgur unter geringem Überdruck in die Absorptionsflüssigkeit (Natriumhydrosulfit) gepresst. Für die Absorption war dabei wesentlich, „dass die aus den porösen Wänden austretenden Bläschen am Zusammentreten zu grösseren Blasen gehindert werden". Die von

[1]) H. KAUTSKY und H. THIELE, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 152, 342. 1926.

Coehn und seinen Mitarbeitern aufgefundenen und näher untersuchten elektrostatischen Erscheinungen an Gasblasen in Flüssigkeiten wurden zur Deutung der feinen Verteilung des Gases herangezogen in der Annahme, dass zur Verhinderung des Zusammentritts zu grossen Blasen gleiches Vorzeichen der Ladungen der Gasblasen[1]) und der porösen Wand erforderlich ist. Die poröse Zelle wurde so gewählt, dass das Vorzeichen ihrer Ladung (festgestellt durch Kataphoreseversuche mit Aufschlemmungen der betreffenden Stoffe) dem der Gasblasen entsprach. Letzteres ist im allgemeinen in alkalischen Flüssigkeiten negativ, in sauren oberhalb einer genau angebbaren Konzentration positiv[2]). Bei Verwendung von Natriumhydrosulfit erhielten Kautsky und Thiele eine ausserordentlich feine Verteilung des Gases und sauerstofffreien Stickstoff ($<$ 0·0007% Sauerstoff).

Coehn und Apel[3]) konnten laut privaten Mitteilungen zeigen, dass die elektrostatischen Verhältnisse für diese Grössenunterschiede der Gasblasen nicht verantwortlich zu machen sind. Ihre Versuche und eigene Versuche, bei denen das Gas teils in die Flüssigkeit hineingerührt, teils durch poröse Körper hineingedrückt wurde, lassen manche Beziehungen zu der Viskosität der betreffenden Flüssigkeit erkennen. Offenbar hängt die Grösse der Gasblasen in Flüssigkeiten, wie bereits von Kautsky und Thiele erkannt wurde, von der Fähigkeit zur Vereinigung vieler sehr kleiner Blasen ab.

Einen Weg zur Auffindung des Wesens dieser Abhängigkeit schienen Beobachtungen mit Wasser, Alkohol und Wasser-Alkohol-Mischungen zu weisen. Luft, die durch ganz verschiedenartige Filter, Pukallfilter, Ballonfilter (Porzellanerde), Kohlefilter, Glasfilter, Berkefeldfilter in destilliertes Wasser gedrückt wurde, ergab stets grosse Blasen. Grosse Blasen erhielt man auch, wenn man das destillierte Wasser durch Methylalkohol oder durch absoluten Alkohol ersetzte. Nahm man dagegen als Flüssigkeit, in die die Luft hineingedrückt wurde, eine 45 bis 50%ige Äthylalkohollösung, so erhielt man kleine Blasen. Diese drei Beobachtungen legen einen Zusammenhang der Erscheinung mit der Viskosität der Flüssigkeit nahe. Wasser und

---

[1]) Unter der der Kürze wegen gewählten Bezeichnung „Ladung der Gasblasen" ist der dem Flüssigkeitsinnern abgewandte Teil der Doppelschicht an Flüssigkeitsoberflächen zu verstehen, der auch die Richtung festlegt, in der sich die Gasblasen bei der Elektrophorese bewegen. [2]) A. Coehn und H. Mozer, Ann. Physik **43**, 1048. 1914. A. Coehn und H. Neumann, Z. Physik **20**, 54. 1923. [3]) A. Coehn und B. Apel, Unveröffentlichte Versuche.

Alkohol haben nahezu dieselbe innere Reibung, während diejenige des Gemisches beider Phasen grösser ist und bei 45·57% ihr Maximum[1]) erreicht.

Die Frage nach der Abhängigkeit der Blasengrösse von der Natur der Flüssigkeit wurde für uns besonders aktuell, als wir die Porenweiten von keramischen Filtern mittels der „Blasendruckmethode“ untersuchten[2]). Dabei zeigte sich, dass beim Luftdurchpressen durch Filter, die mit verschiedenen Flüssigkeiten getränkt sind, sich für die Porenweite der Filter Zahlen errechnen, die Streuungen bis zu 100% aufweisen. Nun ist zu berücksichtigen, dass die durch die einzelnen Poren gepressten Luftbläschen zunächst subvisibel sind und dass erst durch Vereinigung vieler Bläschen eine mit dem unbewaffneten Auge sichtbare grössere Blase entsteht.

Versuche.

Die Viskositätskurven der Zweistoffsysteme Wasser—Methylalkohol, Wasser—Äthylalkohol und Wasser-*n*-Propylalkohol durchlaufen Maxima[3]). Zur Festlegung der Kurven, die die Grössen von Luftblasen in diesen Systemen angeben, wird eine mit einer Luftdruckleitung[4]) verbundene Filterkerze in ein Gefäss eingesetzt, das das zu untersuchende Flüssigkeitssystem enthält. Die Blasengrössen, deren Unterschiede recht deutlich sind, werden geschätzt und können darum nur qualitativ in drei Klassen eingeteilt werden: klein, mittel,

Tabelle 1[5]). Methylalkohol—Wasser.

Beobachtungen bei 24·2°			Innere Reibung bei 25°	
Filter	Alkohol-gehalt in Proz.	Blasen-grösse	Alkohol-gehalt in Proz.	Innere Reibung η
Glas . . .	0	gross	0	0·00891
„ . . .	20	mittel	20·74	0·01378
„ . . .	40	„	37·82	0·01567
„ . . .	80	gross	79·64	0·01003
„ . . .	100	„	100	0·005525

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Tabellen, 1, 128. 1923. [2]) H. Bechhold und R. Schnurmann, Z. physikal. Chem. (A) **142**, 1. 1929. [3]) Siehe Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Tabellen, 1, 140. 1923. [4]) Die im folgenden angewandten Drucke überstiegen jeweils die für die „allgemeine Durchlässigkeit“ der Filter erforderlichen. [5]) In dieser und in den folgenden Tabellen sind die dem Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnommenen Viskositätsdaten für Prozentgehalte entnommen, die den für die Beobachtungen gewählten am nächsten liegen.

Tabelle 2. Äthylalkohol—Wasser.

Beobachtungen bei 24·2°			Innere Reibung bei 25°	
Filter	Alkohol-gehalt in Proz.	Blasen-grösse	Alkohol-gehalt in Proz.	Innere Reibung η
Glas . . .	0	gross	0	0·00891
„ . . .	10	mittel	20·71	0·01829
„ . . .	33	„	39·65	0·02343
„ . . .	45	klein	45.57	0·02351
„ . . .	50	„		
„ . . .	67	mittel	61·85	0·02173
„ . . .	90	„	78·09	0·01804
„ . . .	100	gross	100	0·01125

gross. Unter kleinen Blasen sind solche verstanden, deren Durchmesser etwa <1 mm ist, unter mittleren solche, deren Durchmesser zwischen 1 mm und 2 mm liegt und unter grossen solche, deren Durchmesser >2 mm ist.

Hierbei wurde beobachtet, dass die Luftblasen in
10% Alkohol grösser als in 90% Alkohol ($\eta_{10\%} < \eta_{90\%}$)
und in 33% Alkohol kleiner als in 67% Alkohol ($\eta_{33\%} > \eta_{67\%}$)
und in 0% Alkohol grösser als in 100% Alkohol ($\eta_{0\%} < \eta_{100\%}$)
waren.

Tabelle 3. n-Propylalkohol—Wasser.

Beobachtungen bei 24°			Innere Reibung bei 25°	
Filter	Alkohol-gehalt in Proz.	Blasen-grösse	Alkohol-gehalt in Proz.	Innere Reibung η
Glas . . .	0	gross	0	0·00891
„ . . .	25	mittel	28·62	0·02118
„ . . .	60	klein	59·38	0·02652
„ . . .	74	mittel	73·13	0·02509
„ . . .	100	„	100	0·01936

Während die Viskositätskurven der drei angeführten Zweistoffsysteme Maxima aufweisen, zeigen die Kurven für die Blasengrössen Minima, die an den entsprechenden Stellen liegen und der rohen Beobachtungsmethode zugänglich sind.

Das System Essigsäure—Wasser hat ebenfalls eine Viskositätskurve mit einem Maximum. Dieses liegt bei 79·43 Volumprozent Essigsäure. Die Beobachtung der Blasengrössen zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4. Essigsäure—Wasser.

Beobachtungen bei 24°			Innere Reibung bei 25°	
Filter	Alkoholgehalt in Proz.	Blasengrösse	Alkoholgehalt in Proz.	Innere Reibung η
Glas . . .	0	gross	0	0·00891
„ . . .	78	klein	79·43	0·02403
„ . . .	100	gross	100	0·01140

Dass die Natur des Filters die Blasengrösse nicht beeinflusst, zeigen Beobachtungen mit verschiedenartigen Filtern in derselben Flüssigkeit.

Tabelle 5.

Filter	Flüssigkeit	Blasengrösse	Temperatur in Grad
Glas	Wasser	gross	20
Porzellanerde .	„	„	17
Kohle	„	„	20
Berkefeld	„	„	20
Glas	Isobutylalkohol	klein	20
Porzellanerde .	„	„	17
Glas	ges. Kochsalzlösung	„	20
Kohle	„	„	20

Die aus der Tabelle 5 hervorgehende Unabhängigkeit der Blasengrösse von der Natur des Filters lässt vermuten, dass die Unterschiede der Blasengrössen in den verschiedenen Flüssigkeiten auch auftreten müssen, wenn man die Luftblasen ohne Verwendung des Filters in die Flüssigkeit bringt. Ein Weg dazu besteht in dem Ausfliessenlassen der Flüssigkeit aus einer Düse. Der Strahl reisst Luft mit und wirbelt sie in ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes Gefäss hinein.

Tabelle 6. Einrühren der Luft durch einen aus einer Metalldüse ausfliessenden Flüssigkeitsstrahl.

Flüssigkeit	Blasengrösse
Wasser	gross
Äthylalkohol	„
45%iger Äthylalkohol	klein
3%iges Wasserstoffsuperoxyd.	gross
ges. Kochsalzlösung	klein

Das Einrühren der Luft kann auch durch Schütteln eines die Flüssigkeit enthaltenden Gefässes geschehen. Die groben Unterschiede in den Blasengrössen sind selbst in diesem Falle noch zu sehen.

Die Abhängigkeit der Blasengrösse von der Viskosität der Flüssigkeit muss sich in einer Beeinflussbarkeit durch die Temperatur äussern, die derjenigen der Viskosität entsprechen muss.

Tabelle 7.

Abhängigkeit der Blasengrösse von der Temperatur.

Filter	Flüssigkeit	Blasengrösse	Temperatur in Grad	Innere Reibung η
Ballon . . .	Wasser	gross	17	0.01
„ . . .	Isobutylalkohol	klein	17	0.04
Glas.	„	„	20	0.04
Ballon . . .	„	gross	80	0.009
Berkefeld .	40%ige Essigsäure	mittel	24	0.017 (25°) } für 38.91 Vol.-%ige Essigsäure
„ .	„	„	29	0.015 (30°) } für 38.91 Vol.-%ige Essigsäure
„ .	„	„	32	} für 38.91 Vol.-%ige Essigsäure
„ .	„	„	55	0.0089 (55°) } für 38.91 Vol.-%ige Essigsäure
„ .	„	gross	65	
„ .	„	„	78	

Dass Kalilauge noch in geringer Konzentration (0.01 norm.) die Blasengrösse verkleinert, während verdünnte Schwefelsäure (0.1%) und verdünnte Kochsalzlösung (0.1%) das nicht vermögen, zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8.

Filter	Flüssigkeit	Blasengrösse	Temperatur in Grad	Innere Reibung η
Glas.	Kalilauge (sehr verdünnt)	klein	20	
„	10%ige Kochsalzlösung	„	24	0.01181 (20.46°)
„	5 „ „	„	23	0.01078 (20.22°)
„	2.5 „ „	„	23	
„	1 „ „	mittel	21	0.01009 (20.26°)
„	0.1 „ „	gross	21	
„	10 „ Schwefelsäure	mittel	25	
„	5 „ „	„	25	
„	1 „ „	„	25	
„	0.1 „ „	gross	24	

Dass jedoch nicht die Basen- oder Säurennatur der Lösungen die Blasengrössen primär bedingt, zeigen die in Tabelle 9 zusammengestellten Beobachtungen.

Tabelle 9.

Filter	Flüssigkeit	Blasen-grösse	Temperatur in Grad	Innere Reibung η
Glas	konz. Schwefelsäure	klein	25	0·235
„	konz. Salzsäure	mittel	25	
„	konz. Salpetersäure	„	25	0·01770 (10°)
„	10 % ige Salpetersäure	„	25	
„	25 % iges Ammoniak	„	25	
„	10 „ „	„	22	
„	konz. Milchsäure	gross	18	0·4033 (25°)
„	50 % ige „	mittel	18	
„	10 „ „	„	18	
„	1 „ „	klein	18	
„	0·1 % ige „	„	18	
„	0·01 „ „	„	18	
„	0·001 % ige „	„	18	
„	0·0001 „ „	„	18	
„	Kalilauge (sehr verd.)	„	20	

In Tabelle 8 fällt auf, dass 10 % ige Natriumchloridlösung kleine Blasen ergibt, obwohl ihre Viskosität nach den Literaturangaben die des Wassers kaum um 20 % übersteigt. Darum wurden Beobachtungen an verschiedenen Salzlösungen angestellt. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 10.

Filter	Flüssigkeit	Basen-grösse	Temp. in Grad	Innere Reibung η
Berkefeld	10 % ige Natriumchloridlösung	klein	22	0·01181 (20·46°)
„	5 „ „	„	22	0·01078 (20·22°)
„	2·5 „ „	„	22	
„	1 „ „	mittel	22	0·01009 (20·26°)
„	0·1 „ „	gross	22	
„	10 % ige Natriumhydrosulfitlsg.	klein	22	
„	5 „ „	„	22	
„	2·5 „ „	„	22	
„	1 „ „	mittel	22	
„	10 % ige Kaliumchloridlösung	klein	22	0·01056 (18°)
„	5 „ „	„	22	0·010095
„	2·5 „ „	mittel	22	
„	1 „ „	„	22	
„	0·1 „ „	gross	22	

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Filter	Flüssigkeit	Blasen-grösse	Temp. in Grad
Berkefeld	10 %ige Kaliumbromidlösung	klein	23
„	5 „ „	„	23
„	2.5 „ „	mittel	23
„	1 „ „	„	23
„	0·1 „ „	„	23
„	9 %ige Bariumchloridlösung	klein	23
„	5 „ „	„	23
„	2·5 „ „	„	23
„	1 „ „	mittel	23
„	0·1 „ „	„	23
„	0·01 %ige „	gross	23
„	10 %ige Calciumnitratlösung	klein	24
„	5 „ „	„	24
„	2·5 „ „	„	24
„	1 „ „	mittel	24
„	0·1 „ „	„	24
„	0.01 %ige „	„	24
„	0·001 „ „	gross	24
„	10 %ige Magnesiumsulfatlösung	klein	23
„	5 „ „	„	23
„	2·5 „ „	„	23
„	1 „ „	mittel	23
„	0·1 „ „	gross	23
„	10 %ige Aluminiumchloridlösung	klein	22·5
„	5 „ „	„	22·5
„	2·5 „ „	„	22·5
„	1 „ „	„	22·5
„	0·1 „ „	„	22·5
„	0·01 %ige „	mittel	22·5
„	10^{-3} „ „	„	22·5
„	10^{-4} „ „	„	22·5
„	10^{-5} „ „	„	22·5
„	10^{-6} „ „	mittel bis gross	22·5
„	10 %ige Ferrichloridlösung	klein	23
„	5 „ „	„	23
„	2·5 „ „	„	23
„	1 „ „	„	23
„	0·1 „ „	„	23
„	0·01 %ige „	mittel	23

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Filter	Flüssigkeit	Blasen-grösse	Temp. in Grad
Berkefeld	10^{-3} %ige Ferrichloridlösung	mittel	23
„	10^{-4} „ „	„	23
„	10^{-5} „ „	„	23
„	10^{-6} „ „	gross	23
„	10 %ige Thoriumnitratlösung	klein	20
„	5 „ „	„	20
„	2·5 „ „	„	20
„	1 „ „	„	20
„	0·1 „ „	„	20
„	0·01 %ige „	„	20
„	10^{-3} „ „	mittel	20
„	10^{-4} „ „	„	20
„	10^{-5} „ „	„	20
„	10^{-6} „ „	„	20

Um eine unten zu besprechende Sekundärwirkung der Elektrolyte auf die Blasengrösse deutlich hervortreten zu lassen, seien noch Beobachtungen an Rohrzucker- und Harnstofflösungen angeschlossen.

Tabelle 11.

Filter	Flüssigkeit	Blasengrösse	Temperatur in Graden	Innere Reibung η
Berkefeld	40% iger Zucker	mittel	22	0·06004 (20·23°)
„	20 „ „	klein	22	0·01910 (20·04°)
„	10 „ „	mittel	22	0·01322 (20·29°)
„	5 „ „	„	22	0·01127 (20·29°)
„	1 „ „	gross	22	0·01031 (20·0°)
„	10% iger Harnstoff	mittel	23	
„	5 „ „	„	23	
„	2·5 „ „	„	23	
„	1 „ „	gross	23	
„	0·1 „ „	„	23	

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuche, bei denen die Luft nicht durch ein Filter gedrückt wird, sondern von einem Flüssigkeitsstrahl mitgerissen oder durch Schütteln eingerührt wird, zeigen, dass die Grössenunterschiede der Gasblasen in verschiedenen Flüssigkeiten nicht an das Vorhandensein eines Filters geknüpft sind, dass die Erscheinung von der Natur

der Flüssigkeit abhängt und nicht von einer Wirkung, die die Flüssigkeit in Berührung mit dem Filter ausübt.

Kann man darum die elektrostatischen Einflüsse der Filterwand bei dem Versuch einer Deutung der Erscheinung ausser Betracht lassen, so sind zunächst die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und ihre innere Reibung die beiden Eigenschaften, deren Einfluss zu untersuchen ist.

Würde die Blasengrösse von der Oberflächenspannung Luft/Flüssigkeit abhängen, so müssten sich mit Wasser seiner grossen Oberflächenspannung wegen die kleinsten Bläschen ergeben. In organischen Flüssigkeiten, die beträchtlich kleinere Oberflächenspannungen als Wasser haben, müssten dagegen die Blasen grösser sein als im Wasser. Die Beobachtungen mit Isobutylalkohol zeigen jedoch, dass das nicht der Fall ist.

Der Vorgang der sichtbaren Blasenbildung stellt sich also folgendermassen dar. Auf 1 mm² Filteroberfläche befinden sich bei einer angenommenen durchschnittlichen Porenweite von 4 μ unzählbar viele Poren. Die Poren sind mit Flüssigkeit getränkt. Der von einer Filterseite aus aufgesetzte Luftdruck möge sich auf die Poren gleichmässig verteilen. Die Flüssigkeitssäulen in den Poren werden heruntergedrückt, und die Menisken mögen gleichzeitig an der Porenmündung erscheinen. Die Durchmesser der Menisken betragen durchschnittlich 4 μ, so dass ihr Erscheinen mit blossem Auge zunächst nicht zu sehen ist. Diese invisiblen Bläschen stossen gegeneinander. Sehr viele vereinigen sich jeweils zu einer sichtbaren Blase. Diese Vereinigung geschieht um so rascher und unter Teilnahme von um so mehr invisiblen Bläschen, je beweglicher diese gegeneinander sind, je geringer also die Viskosität der Flüssigkeit ist.

a) Dielektrische Flüssigkeiten.

Zunächst soll die Grösse der Gasblasen in dielektrischen Flüssigkeiten betrachtet werden. Die Tabellen 1, 2, 3 und 4 zeigen für Flüssigkeitspaare, deren Komponenten grössenordnungsweise dieselbe innere Reibung haben, die bei einer bestimmten Zusammensetzung beider Phasen ein Maximum erreicht, das Zusammenfallen des Minimums der Blasengrössen mit dieser Konzentration.

Tabelle 7 zeigt am Beispiel des Isobutylalkohols, dass bei 80°, wo seine innere Reibung der des Wassers bei Zimmertemperatur

entspricht, die Blasengrösse, die in Wasser bei Zimmertemperatur beobachtete erreicht.

Aus Tabelle 11 ersieht man die der Viskositätsabnahme von Rohrzucker- und Harnstofflösungen parallel gehende Grössenzunahme der Gasblasen. In der 40%igen Rohrzuckerlösung sind die Gasblasen bereits wieder von mittlerer Grösse und trotz der gegenüber der 20%igen Lösung beträchtlich grösseren Viskosität nicht mehr klein. Diese Tatsache erklärt die Beobachtung der Blasengrössen in hochviskosen Flüssigkeiten, etwa in einer 10%igen Eisessigkollodiumlösung. Hier bekommt man sehr grosse Blasen, die einen Ansatz tragen, durch den sie aufgeblasen werden (Fig. 1). Als sehr grosse Blasen lösen sie sich von der Filteroberfläche langsam ab und steigen auf zur Flüssigkeitsoberfläche, wo sie einen grossblasigen Schaum bilden,

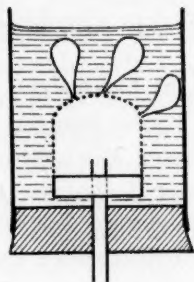


Fig. 1.

ohne dass ein Vereinigungsstreben dieser Blasen zu erkennen wäre. Parallel der Viskositätszunahme von dem Wert aus, in dem man kleine Blasen erhält, ergeben hochviskose Flüssigkeiten ebenfalls zunehmende Blasengrösse. Unsere Einteilung in die drei Grössenklassen: klein, mittel, gross ist daher beschränkt auf das Gebiet für η von 0·008 bis 0·04.

Tabelle 11 bietet weiterhin einen Einblick in die Empfindlichkeit, die diese qualitative Methode zur Erkennung von Viskositätsunterschieden besitzt. Erfahrungen auf anderen Gebieten[1]) zeigen, dass Rohrzuckerlösungen zumindest in Konzentrationen oberhalb 0·5 Mol/Liter eine grössere Zähigkeit als Harnstofflösungen gleicher Konzentration haben. Eine 20%ige Rohrzuckerlösung entspricht

[1]) H. Barnstorf, Über die Bedingungen für das Auftreten freier Raumladungen in Elektrolyten. S. 25. Diss. Göttingen 1928.

0·58 Mol/Liter, eine 10%ige Harnstofflösung 1·66 Mol/Liter. In der Zuckerlösung sind die Gasblasen klein, in der Harnstofflösung gross. Während in einer nur 0·15 Mol/Liter Rohrzucker enthaltenden Lösung noch keine grossen Gasblasen auftreten, erhält man bereits in einer 0·17 Mol/Liter Harnstoff enthaltenden solche.

Zu erwähnen ist noch eine Beobachtung über die Änderung der Blasengrösse bei Gegenwart von Ätherdampf. In Wasser erhält man grosse Blasen. Hält man in die Nähe des Wasserspiegels eine offene Ätherflasche, so werden die Blasen kleiner und werden beim Durchlaufen der Flüssigkeitssäule in der Mitte des Gefässes zusammengehalten. Ihr Anstieg ist beschleunigt. Der Ätherdampf verursacht auch ohne durchperlende Gasblasen eine Flüssigkeitsbewegung[1]), die ähnlich dem Kampfertanz durch an den vom Ätherdampf getroffenen Stellen bewirkte Oberflächenspannungserniedrigungen ausgelöst werden. Diese Bewegung wirkt dem allmählichen Wachsen der Gasblasen entgegen.

b) Elektrolyte.

Die hierhergehörigen Beobachtungen enthalten die Tabellen 8, 9 und 10. In sehr verdünnter Milchsäure erhält man ebenso kleine Blasen wie in sehr verdünnter Kalilauge. Im Falle der konzentrierten Milchsäure und der konzentrierten Schwefelsäure befindet man sich weit oberhalb des von uns betrachteten Zähigkeitsgebietes.

Wesentlich anders wie die dielektrischen Flüssigkeiten, benehmen sich die Säuren und Basen und die Salzlösungen. In Tabelle 10 fällt das besonders bei Natriumchlorid und bei Kaliumchlorid auf. Obwohl die Zähigkeiten ihrer 5- und 10%igen Lösungen der des Wassers grössenordnungsweise gleichkommen, sind die Blasen noch in 1%igen Lösungen von mittlerer Grösse und werden erst in $^1/_{10}$%iger Lösung gross. Hier gesellt sich zum Einfluss der Viskosität eine Sekundärwirkung, die durch die Blasenladung bedingt ist. In reinem Wasser sind die Gasblasen negativ geladen. Säure- oder Laugezusatz setzen die Ladung herab, wie Coehn und Mozer[2]) am Sprudeleffekt gezeigt haben und machen bei einer bestimmten Konzentration, der sogenannten „Umkehrkonzentration“, die Ladung zu Null. Weiterer Säurezusatz führt eine Umkehr des Vorzeichens herbei. Taggart[3]) hat eine Anordnung erdacht, um die Blasenladung im Innern der

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 92. 1922. [2]) A. Coehn und H. Mozer, loc. cit. [3]) A. F. Taggart, Philos. Mag. **27**, 297. 1914.

Flüssigkeit zu studieren und den Einfluss verschiedenwertiger Ionen zu prüfen. NEUMANN[1]) berechnete aus den Messungen von TAGGART, dass die Umkehrkonzentration viel tiefer liegt als die durch den Abreissprozess beeinflusste Umkehrkonzentration nach MOZER; für $Al(NO_3)_3$ z. B. bei $1 \cdot 10^{-5}$ norm. gegenüber $2 \cdot 10^{-2}$ norm. nach MOZER.

Der Mechanismus des Ausflockens von Suspensionen und Emulsionen hängt ebenso wie die Grösse der Gasblasen von der elektrischen Ladung der suspendierten oder emulgierten Teilchen und von der Zähigkeit des Dispersionsmittels ab, sofern ein Emulgator fehlt. Der Unterschied zwischen den beiden Vorgängen besteht darin, dass für die Flockung der Solteilchen in erster Linie die elektrische Neutralisierung erforderlich ist. Hemmend wirkt dabei die Zähigkeit des Dispersionsmittels. Die Grösse der Gasblasen hängt dagegen in erster Linie von der Zähigkeit des Dispersionsmittels ab. Nur im Falle sehr starker elektrischer Aufladung der Bläschen wirkt diese der Vereinigung entgegen, in merkbarer Weise, wenn die Viskosität des Elektrolyten die des Wassers nicht übertrifft. Der Einfluss der Oberflächenspannung ist in beiden Fällen verschwindend.

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sind die Verhältnisse im Wasser. Die Blasen im Wasser werden als gross bezeichnet. Zusätze zum Wasser können seine Zähigkeit vergrössern. In diesem Falle wird, wie oben gezeigt wurde, die Blasengrösse vermindert, bei kleiner Zunahme der Zähigkeit bereits in gut wahrnehmbarer Weise. Salzzusätze zum Wasser, die nur eine verschwindende Zunahme der Zähigkeit bewirken, laden die Gasbläschen bereits um (10^{-5} norm. $Al(NO_3)_3$) und erteilen ihnen eine beträchtliche positive Ladung. Der verschwindend kleinen Beweglichkeitshemmung der Gasbläschen, die der Vereinigung hinderlich ist, überlagert sich jetzt eine beträchtliche elektrostatische Abstossung der gleichnamig geladenen Bläschen. Tritt diese in der hier beobachteten Grösse der Gasblasen in die Erscheinung, so muss mit wachsender Wertigkeit der Kationen des Salzes diejenige Konzentration sich nach unten verschieben, bei der aus kleinen Blasen mittlere werden und die, bei der aus mittleren grosse werden, bei praktisch gleicher Zähigkeit der Lösungen. Tabelle 12 enthält die Salzkonzentrationen, bei denen die Blasengrösse von klein in mittel übergeht und die, bei denen der Übergang mittelgross erfolgt.

---

[1]) H. NEUMANN, Elektrostatische Erscheinungen an elektrolytisch entwickelten Gasblasen. Diss. Göttingen 1922.

Tabelle 12.

Flüssigkeit	Normalität	Grössenübergang
Kaliumbromid . . .	0·21	klein—mittel
Kaliumchlorid . . .	0·335	„ „
Natriumchlorid . . .	0.179	„ „
Natriumhydrosulfit .	0·114	„ „
Bariumchlorid . . .	0·094	„ „
Calciumnitrat	0·122	„ „
Magnesiumsulfat . .	0.166	„ „
Aluminiumchlorid .	0·002	„ „
Ferrichlorid	0·0018	„ „
Thoriumnitrat . . .	0·00008	„ „
Kaliumbromid . . .	$<$0·008	mittel—gross
Kaliumchlorid . . .	0·013	„ „
Natriumchlorid . . .	0·017	„ „
Natriumhydrosulfit .	n. beob.	
Bariumchlorid . . .	0·0009	„ „
Calciumnitrat	0·0001	„ „
Magnesiumsulfat . .	0·016	„ „
Aluminiumchlorid .	0·0000002	„ „
Ferrichlorid	0·00000018	„ „

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass der elektrostatische Einfluss in höherer Konzentration (Übergänge mittel—gross) bei den zweiwertigen Ionen, in geringerer Konzentration (Übergänge klein-mittel) erst bei den drei- und vierwertigen Ionen deutlich bemerkbar wird und dann die Wirkung der Zähigkeit beträchtlich überwiegt.

Die Annahme, dass in verdünnten Elektrolytlösungen, deren Zähigkeit derjenigen des Wassers gleichkommt, die Blasenladung für die Blasengrösse mitbestimmend ist, würde erfordern, dass bei der „Umkehrkonzentration" ein Maximum der Blasengrösse zu beobachten ist. Dieser Maximalwert der Blasengrösse ist grösser oder mindestens gleich der in reinem Wasser und ergibt sich bei Fortsetzung der in Tabelle 10 enthaltenen Beobachtungen in der Richtung nach kleineren Konzentrationen. Der Sprudeleffekt liefert für Schwefelsäure die Umkehrkonzentration $2 \cdot 10^{-3}$ norm.[1]). Die Beobachtungen der Blasengrösse ergeben nach Tabelle 13 einen kleineren Wert, nämlich 10^{-5} norm.[2]).

[1]) A. Coehn und H. Mozer, loc. cit. [2]) Bei diesen Beobachtungen kann nur auf die Grössenordnung Wert gelegt werden.

Tabelle 13.

Filter	Flüssigkeit		Blasengrösse	Temperatur in Graden
Berkefeld	10^{-1} norm.	Schwefelsäure	gross	30
„	10^{-2} „		„	30
„	10^{-3} „		„	30
„	10^{-4} „		„	30
„	10^{-5} „		max. gross	30
„	10^{-6} „		gross	30
„	10^{-7} „		„	30

In Tabelle 14 sind die Beobachtungen bei niederen Konzentrationen für einige ein-, zwei-, drei- und vierwertige Salze zusammengestellt.

Tabelle 14.

Filter	Flüssigkeit	Blasengrösse	Temperatur in Graden
Berkefeld	$1.5 \cdot 10^{-1}$ norm. KCl	mittel	30
„	$1.5 \cdot 10^{-2}$ „ KCl	gross	30
„	$1.5 \cdot 10^{-3}$ „ KCl	mittel	30
„	$1.5 \cdot 10^{-4}$ „ KCl	„	30
„	$1.5 \cdot 10^{-5}$ „ KCl	gross	30
„	$2 \cdot 10^{-1}$ norm. $NaCl$	mittel	32
„	$2 \cdot 10^{-2}$ „ $NaCl$	gross	32
„	$2 \cdot 10^{-3}$ „ $NaCl$	„	32
„	$2 \cdot 10^{-4}$ „ $NaCl$	mittel	32
„	$2 \cdot 10^{-5}$ „ $NaCl$	„	32
„	$2 \cdot 10^{-6}$ „ $NaCl$	„	32
„	$2 \cdot 10^{-7}$ „ $NaCl$	gross	32
„	$2.4 \cdot 10^{-1}$ norm. $LiCl$	klein	30
„	$2.4 \cdot 10^{-2}$ „ $LiCl$	mittel	30
„	$2.4 \cdot 10^{-3}$ „ $LiCl$	„	30
„	$2.4 \cdot 10^{-4}$ „ $LiCl$	„	30
„	$2.4 \cdot 10^{-5}$ „ $LiCl$	„	30
„	$2.4 \cdot 10^{-6}$ „ $LiCl$	gross	30
„	$2.4 \cdot 10^{-7}$ „ $LiCl$	mittel	30
„	$2.4 \cdot 10^{-8}$ „ $LiCl$	gross	30
„	$9 \cdot 10^{-2}$ norm. $BaCl_2$	klein	30
„	$9 \cdot 10^{-3}$ „ $BaCl_2$	mittel	30
„	$9 \cdot 10^{-4}$ „ $BaCl_2$	„	30
„	$9 \cdot 10^{-5}$ „ $BaCl_2$	gross	30
„	$9 \cdot 10^{-6}$ „ $BaCl_2$	mittel	30
„	$9 \cdot 10^{-7}$ „ $BaCl_2$	„	30
„	$9 \cdot 10^{-8}$ „ $BaCl_2$	„	30
„	$9 \cdot 10^{-9}$ „ $BaCl_2$	„	30
„	$9 \cdot 10^{-10}$ „ $BaCl_2$	„	30
„	$9 \cdot 10^{-11}$ „ $BaCl_2$	„	30
„	$9 \cdot 10^{-12}$ „ $BaCl_2$	gross	30

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Filter	Flüssigkeit	Blasengrösse	Temperatur in Graden
Berkefeld	$2 \cdot 10^{-4}$ norm. $AlCl_3$	mittel	29
„	$2 \cdot 10^{-5}$ „ $AlCl_3$	gross	29
„	$2 \cdot 10^{-6}$ „ $AlCl_3$	„	29
„	$2 \cdot 10^{-7}$ „ $AlCl_3$	mittel	29
„	$2 \cdot 10^{-8}$ „ $AlCl_3$	klein	29
„	$2 \cdot 10^{-9}$ „ $AlCl_3$	mittel	29
„	$2 \cdot 10^{-10}$ „ $AlCl_3$	gross	29
„	$8 \cdot 10^{-6}$ norm. $Th(NO_3)_4$	mittel	30
„	$8 \cdot 10^{-7}$ „ $Th(NO_3)_4$	„	30
„	$8 \cdot 10^{-8}$ „ $Th(NO_3)_4$	gross	30
„	$8 \cdot 10^{-9}$ „ $Th(NO_3)_4$	mittel	30
„	$8 \cdot 10^{-10}$ „ $Th(NO_3)_4$	„	30
„	$8 \cdot 20^{-11}$ „ $Th(NO_3)_4$	„	30
„	$8 \cdot 10^{-12}$ „ $Th(NO_3)_4$	gross	30

Aus den Tabellen 13 und 14 folgt, dass man für Elektrolyte, deren verdünnte Lösungen eine von der des Wassers wenig abweichende Zähigkeit haben, mit von Null an wachsender Konzentration eine Abnahme der Blasengrösse erhält. Dieser folgt schon bei geringer Konzentration eine Zunahme bis zu einem Maximum, von dem aus die Blasengrösse mit steigender Konzentration absinkt. Tabelle 15 fasst die in den Tabellen 13 und 14 enthaltenen Maxima der Blasengrössen zusammen.

Tabelle 15.

Elektrolyt	Konzentration
Thoriumnitrat . . .	10^{-7} norm.
Aluminiumchlorid .	10^{-5} „
Schwefelsäure . . .	10^{-5} „
Bariumchlorid . . .	10^{-4} „
Kaliumchlorid . . .	10^{-2} „
Natriumchlorid . . .	10^{-2} „

Die für Aluminiumchlorid und Thoriumnitrat gefundenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von Taggart angegebenen Umkehrkonzentrationen. Die Blasengrösse in Elektrolyten hängt von der Zähigkeit der Flüssigkeit und von der Blasenladung ab. Bei geringstem Elektrolytzusatz wird die negative Blasenladung vermindert und die Zähigkeit in einer bereits an der Grössenabnahme der Blasen erkennbaren Weise erhöht. Bei weiterem Elektrolytzusatz wird die Blasenladung zu Null gemacht, die Umkehrkonzen-

tration wird erreicht. Hier erreicht die Blasengrösse ihr Maximum. Die Beobachtung der Blasengrösse ermöglicht jedoch nur für solche Elektrolyte die grössenordnungsweise Bestimmung der Umkehrkonzentration, deren Zähigkeit in dieser Verdünnung die des Wassers nicht merklich übersteigt. Lithiumchlorid, dessen Viskosität nach den Messungen von ARRHENIUS[1]) und nach den obigen Beobachtungen grösser ist, ist ein Beispiel für einen Elektrolyt, dessen Umkehrkonzentration auf diese Weise nicht bestimmbar ist.

Anwendungen.

1. Versuche[2]), die Porenweiten keramischer Filter mit der Luftdurchblasmethode zu bestimmen, haben bei Benutzung verschiedener Messflüssigkeiten Streuungen der Ergebnisse im Bereiche von 100% geliefert. Damals wurde bereits auf den Einfluss der Viskosität, auf die Entstehung der makroskopisch beobachteten Gasblasen bzw. Flüssigkeitstropfen verwiesen. Nach den obigen Beobachtungen müsste, wenn diese Deutung der Streuungen richtig ist, eine Filterkerze mit Wasser bei Zimmertemperatur gemessen und mit Isobutylalkohol bei 80° gemessen denselben Wert ergeben. Dieser Versuch wurde an einem Berkefeldfilter durchgeführt.

	Wasser/Luft bei 25°	Isobutylalkohol/Luft bei 25°	Isobutylalkohol/Luft bei 80°
Druck in cm *Hg*	47	16·5	13
Porenweite in μ	4·7	4·0	4·6[3])

2. Der Versuch von KAUTSKY und THIELE[4]) legt nahe, zur Erzielung guter Gasabsorption in Flüssigkeiten, die Viskosität der Flüssigkeit so zu wählen, dass die Gasblasen als feiner Staub durchwirbeln, um so die grösstmögliche Oberfläche zu schaffen.

3. Es wird möglich sein, die Flotation zu beschleunigen, indem man durch Wahl der geeigneten Zähigkeit die Gasoberfläche zu einem Maximum macht.

---

1) S. ARRHENIUS, Z. physikal. Chem. 1, 293. 1887. 2) H. BECHHOLD und R. SCHNURMANN, loc. cit. 3) Zur Berechnung dieses Wertes ist der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung zu 2‰ pro Grad angenommen und also für Isobutylalkohol/Luft $\sigma_{80^\circ} = 20$ dyn/cm. 4) H. KAUTSKY und H. THIELE, loc. cit.

Zusammenfassung.

Die Grösse von Gasblasen, die durch ein Filter hindurch in eine Flüssigkeit hineingepresst werden, ist unabhängig von der Natur des Filters und nur abhängig von der Natur der Flüssigkeit.

An dielektrischen Flüssigkeiten, Säuren, Laugen und Salzlösungen wird die Abhängigkeit der Blasengrösse von der Zähigkeit der Flüssigkeit gezeigt. Der Mechanismus der makroskopischen Blasenbildung wird betrachtet.

In Elektrolytlösungen kommt zu dem Einfluss der Viskosität der Flüssigkeit die elektrostatische Wechselwirkung der geladenen Gasblasen, die die grössenordnungsweise Ermittlung der Umkehrkonzentrationen für Lösungen erlaubt, deren Zähigkeit die des Wassers nicht merklich übersteigt.

Das Ergebnis der Untersuchung ermöglicht die Deutung der bei der Bestimmung der Porenweiten keramischer Filter mit der Luftdurchblasmethode für verschiedene Flüssigkeiten erhaltenen Streuungen. Die Anwendungen für die Gasabsorption durch Flüssigkeiten und die Flotation werden besprochen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für ihre Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet und Herrn Prof. Bechhold für sein Interesse.

Bücherschau.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden. Abteilung II: Physikalische Methoden. Urban & Schwarzenberg, Berlin—Wien 1929. Preis M. 10.—.

Teil 2, Heft 7 (Lieferung 258). G. Kögel: Die äquimensurale Ultraviolett- und Fluorescenzphotographie. S. 1979 bis 1998, mit 11 Abbildungen.

Die Definition des Verfassers lautet: „Unter äquimensuraler Darstellung verstehe ich die naturgrosse oder fast naturgrosse Darstellung von Objekten, die ihrer Grösse und Ausdehnung nach an sich nicht mit mikroskopischen Mitteln betrachtet werden, sei es, weil grössere einheitliche Flächen grösseren Gesichtsfeldes einer Gesamtprüfung unterzogen werden müssen, sei es, weil die Homogenität der Objekte (Flüssigkeiten, Sera usw.) nur in sichtbar grossen Mengen die speziell zu ermittelnden Eigenschaften zeigt.“ Es gibt in der Hauptsache zwei Methoden, um dies zu erreichen: 1. die direkte Ultraviolettphotographie, also gewöhnliche Photographie in einfarbigem (ultraviolettem) Licht und das Fluorescenzverfahren, bei dem das Objekt mit ultraviolettem Licht bestrahlt, aber im eigenen Fluorescenzlicht photographiert wird. Beide Verfahren werden vom Verfasser seit vielen Jahren für die verschiedensten Zwecke mit grossem Erfolg verwendet, und es ist sehr zu begrüssen, dass er uns mit seinen Erfahrungen bekannt macht.

G. Kögel: Die Methodik zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit der Naturfarbstoffe. S. 1999 bis 2054, mit 34 Abbildungen.

Die Lichtempfindlichkeit eines Farbstoffs kann sich in verschiedener Weise äussern. Er kann entweder ausbleichen und seine Nuance verändern oder andre Vorgänge lichtempfindlich machen oder ihre Lichtempfindlichkeit verändern. Verfasser hat eine Methodik zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit vorgeschlagen, die er in folgenden Abteilungen beschreibt: Opto-photochemische Verfahren. I. (Das Leukoverfahren); Grapho-photochemische Verfahren. II. (Das Leukoverfahren, Die Leukooxydation, Die Silbermethoden); A. Die getrennte Silberverstärkung; B. Die kombinierte Methode; C. Die Silberhalogenmethode; Die Jodsilbermethode. (A. Substitutionsverfahren, B. Das Umkehrverfahren); Die Lichtempfindlichkeit der natürlichen Chinonfarbstoffe; Opto-photochemische Methoden. III. (Die photodynamische Methode); Die vitale Färbung; Die Wirkung unsichtbarer Strahlen. Die vielseitigen persönlichen Erfahrungen des Verfassers werden an Hand zahlreicher spezieller Fälle mit Hilfe guter, auch farbiger Bilder dem Leser vermittelt, wobei auf die allgemeinen Rückschlüsse hingewiesen wird, die sich aus den ziemlich heterogenen Methoden ableiten lassen.

E. Laqueur: Methodik der diagnostischen und therapeutischen Anwendung der Elektrizität. S. 2054 bis 2150, mit 52 Abbildungen.

Der Inhalt dieses Teils liegt dem Interessengebiet dieser Zeitschrift zu fern, um hier besprochen zu werden.

Das der Lieferung beigegebene Inhaltsverzeichnis enthält die in derselben behandelten Gebiete nicht!

Fritz Weigert.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. EMIL ABDERHALDEN. Abteilung II: Physikalische Methoden. Teil 2, Heft 9 (Lieferung 283). Urban & Schwarzenberg, Berlin—Wien 1929. Preis M. 6.—.

M. C. KELLER: Die quantitative Spektralanalyse. S. 2263 bis 2316, mit 13 Abbildungen.

Verfasser beschreibt die apparative Anordnung zur spektralanalytischen Bestimmung kleiner Metallmengen mit Hilfe der Ultraviolettphotographie bis in alle Einzelheiten. Auf die Wichtigkeit dieser Methode hat Referent bei der Besprechung des LÖWEschen Atlas hingewiesen. Der Atlas und dieser Abschnitt der ABDERHALDENschen Sammlung ergänzen sich aufs beste.

W. R. HESS: Die Verwendung des Schmalfilms für biologische Zwecke. S. 2317 bis 2336, mit 20 Abbildungen.

Der Bericht gibt eine gute Anweisung zur Verwendung der Amateur-Kino-Aufnahmeapparate für Schmalfilms, die immer mehr in Anwendung kommen, für biologische und mikroskopische Aufnahmen. Zu der Übersicht über die im Handel befindlichen Aufnahmekameras möchte Ref. die neuen, besonders kompendiösen Modelle der Zeiss-Ikon A.G. Dresden, der Agfa und das neue Modell der Eastman-Kodak Co. nachtragen.

L. HEILMEYER: Farbmessungen an gefärbten Körperflüssigkeiten mit dem PULFRICHschen Stufenphotometer. S. 2337 bis 2366, mit 9 Abbildungen.

Die Besitzer des schönen PULFRICHschen Instrumentes sind durch die ausführliche Gebrauchsanweisung und die Druckschriften der Firma Carl Zeiss-Jena mit der Handhabung vertraut. Der Bericht des Verfassers behandelt einige biologische spezielle Anwendungen. *Fritz Weigert.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. EMIL ABDERHALDEN. Abteilung II: Physikalische Methoden. Teil 2, Heft 10 (Lieferung 284). Urban & Schwarzenberg, Berlin—Wien 1929. Preis M. 3.—.

G. SCHEIBE: Photographische Absorptionsspektralphotometrie. S. 2367 bis 2418.

Der Bericht behandelt die quantitative photographische Absorptionsspektralphotometrie mit Vergleichsspektren, wie sie sich aus den ersten Arbeiten von HENRI und BIELECKI entwickelte. Es wird überall die praktische Seite der Herstellung der Aufnahmen und der Ausmessung der Spektren betont und schliesslich auf die vom Verfasser angewandte Methodik eingegangen, die sich schon in zahlreichen Fällen gut bewährt hat. Es ist erfreulich, dass die schon mehrfach vorliegenden Zusammenfassungen über dieses besonders wichtige Kapitel der optischen Untersuchung chemischer Systeme durch diese neue ergänzt werden, aus der überall der erfahrene Praktiker spricht. *Fritz Weigert.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 144

MIT 69 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG 1929 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Gerhard
(M
S. Kyro
sc
Arne Ö
su
ke
Arne Öl
be
in
Arne Öl
E
N. H. I
zu
3
Hans Ko
d
in
A. Hant
u
4
Thomas
g

WAESER-I

Otto Ha
s
I
A. Kapi
Gerhart
s
g
(
A. Koe
t
E. Crem
I
E. Crem
A

Inhalt von Band 144.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im September 1929. Seite

Gerhard Eyber, Die photochemische Zersetzung des Eisenpentacarbonyls. (Mit 5 Figuren im Text) 1

S. Kyropoulos, Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle. (Mit 4 Figuren im Text) 22

Arne Ölander, Studien über Brombernsteinsäure. I. Einleitende Untersuchungen. Ionenprodukt des Wassers und einige andere Dissoziationskonstanten 49

Arne Ölander, Studien über Brombernsteinsäure. II. Zersetzung der Brombernsteinsäure und Acetessigsäure in wässerigen Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text) 73

Arne Ölander, Studien über Brombernsteinsäure. III. 10. Einige theoretische Betrachtungen über bimokulare Reaktionen in verdünnten Lösungen . 118

N. H. Moxnes, Notiz über eine Abänderung des GLOCKERschen Verfahrens zur quantitativen Analyse mittels Absorption der Röntgenstrahlen. (Mit 3 Figuren im Text) 134

Hans Kohner und *Marie-Luise Gressmann*, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion einiger Säuren in wässeriger Lösung. (Mit 2 Figuren im Text) 137

A. Hantzsch und *F. Dürigen*, Über die chemischen Veränderungen von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten. II. (Mit 4 Figuren im Text) 147

Thomas Iredale, Die Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Tropfengewicht 158

Bücherschau.

WAESER-DIERBACH, Der Betriebschemiker 160

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Oktober 1929.

Otto Hahn und *Ludwig Imre*, Über die Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen. III. Der Adsorptionssatz, Anwendungen, Ergebnisse und Folgerungen 161

A. Kapustinsky, Zur Frage der Struktur von Kristallhydraten 187

Gerhart Jander und *Theodor Aden*, Über die Änderung der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet bei Aggretationsvorgängen in alkalischen und sauren Lösungen amphoterer Oxydhydrate. (Mit 3 Figuren im Text) 197

A. Koenig und *O. H. Wagner*, Über die Bildung von Hydrazin bei dem elektrischen Abbau von Ammoniak. (Mit 7 Figuren im Text) 213

E. Cremer, Über das katalytische Verhalten der Oxyde seltener Erden. (Mit 1 Figur im Text) 231

E. Cremer und *G.-M. Schwab*, Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen 243

Seite

M. S. Wrewsky, Theoretische und experimentelle Untersuchung über Verdampfung binärer Gemische. I. Methode der Bestimmung von Verdampfungswärmen reiner Flüssigkeiten und Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text) 244
W. A. Roth, Thermische Revisionen I 253
F. J. Wilkins und *A. F. H. Ward*, Der Temperaturkoeffizient der Maximalsättigung bei Gasadsorption 259
P. Walden und *E. J. Birr*, Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril. (Mit 4 Figuren im Text) 269

Bücherschau.

W. Guertler und W. Leitgebel, Vom Erz zum metallischen Werkstoff (Band I der Sammlung „Der metallische Werkstoff") 316
Paul Niggli, Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie 317
W. Clark, Données numériques de Photographie 319
Technisches Hilfsbuch der Österreichischen Alpinen Montangesellschaft 320
Druckfehlerberichtigung 320

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im November 1929.

G. Briegleb, Die dynamisch-allotropen Zustände des Selens. I. (Mit 8 Figuren im Text und 1 Tafel) 321
G. Briegleb, Die dynamisch-allotropen Zustände des Selens. II. (Mit 5 Figuren im Text) 340
M. S. Wrewsky, Theoretische und experimentelle Untersuchung über Verdampfung binärer Gemische. II. Theorie der Verdampfung binärer Gemische. (Mit 7 Figuren im Text) 359
M. S. Wrewsky und *G. P. Faermann*, Theoretische und experimentelle Untersuchung über Verdampfung binärer Gemische. III. Bestimmung von Verdampfungswärmen wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff. (Mit 2 Figuren im Text) 385
P. Walden und *H. Gloy*, Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen. II. Leitfähigkeitsmessungen von binären Salzen in Dichloräthylen und Tetrachloräthan. (Mit 4 Figuren im Text) 395
J. Eisenbrand, Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten fluorescierender Stoffe durch quantitative Fluorescenzmessungen. (Mit 4 Figuren im Text) 441
J. Eisenbrand, Über eine neue Deutung der Elektrokapillarkurven von Thalliumamalgamen. (Mit 1 Figur im Text) 463

Bücherschau.

Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 12. Aufl. Bd. 1 476
K. Kähler, Einführung in die atmosphärische Elektrizität. 243 Seiten 476
Druckfehlerberichtigung 476
